

Série A
N° 2039
N° D'ORDRE:
2906

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. JACQUEMAIN

*Pharmacien
Ingénieur-Chimiste I. C. P.
Docteur de l'Université de Besançon*

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DIÈNES CONJUGUÉS RAMIFIÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ : TENSION
SUPERFICIELLE.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. VAVON *Président*
DARMOIS }
PRÉVOST } *Examineurs*

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1943

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : *Jacquemain*

Prénoms : *René-Pierre-Raymond*

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre :

(Ces deux mentions seront complétées par le service de la Faculté)

JACQUEMAIN (René). —
Contribution à l'étude des diènes
conjugués ramifiés. — *Besançon*,
Impr. Jacques et Demontrond,
1943. In-8°, 160 p., 14 fig.

Th. Sc. ph. Paris, 1943.

JACQUEMAIN (René). —
Contribution à l'étude des diènes
conjugués ramifiés. — *Besançon*,
Impr. Jacques et Demontrond,
1943. In-8°, 160 p., 14 fig.

Th. Sc. ph. Paris, 1943.

JACQUEMAIN (René). —
Contribution à l'étude des diènes
conjugués ramifiés. --- *Besançon*,
Impr. Jacques et Demontrond,
1943. In-8°, 160 p., 14 fig.

Th. Sc. ph. Paris, 1943.

JACQUEMAIN (René). —
Contribution à l'étude des diènes
conjugués ramifiés. -- *Besançon*,
Impr. Jacques et Demontrond,
1943. In-8°, 160 p., 14 fig.

Th. Sc. ph. Paris, 1943.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550209_0026

Série A
N° 2039
N° D'ORDRE:
2906

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. JACQUEMAIN

*Pharmacien
Ingénieur-Chimiste I. C. P.
Docteur de l'Université de Besançon*

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DIÈNES CONJUGUÉS RAMIFIÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ : TENSION
SUPERFICIELLE.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. VAVON *Président*
DARMOIS }
PRÉVOST } *Examineurs*

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1943

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires ..	MOLLARD.		
	Ch. MAURAIN.		
Doyen	P. MONTEL, Professeur, Théorie des fonctions.		
Professeurs honoraires	Léon BRILLOUIN. AUGER. DANCEARD. LESPIEAU. VESSIOT. PORTIER. LAPICQUE.	C. BERTRAND. Ch. FABRY. Léon BERTRAND. WINTREBERT. DUBOSCQ. BOHN. RABAUD.	CAULLERY. CARTAN. E. BOREL. A. COTTON. J. DRACH. M. GUICHARD. LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PEREZ .. T	Zoologie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	C. RIBAUD	T Hautes températures.
G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAZY	T Mécanique analytique.
C. MAUCUIN T	Minéralogie.	CAULT	T Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY T	Géométrie supérieure.	CROZE	T Physique théorique et Physique céleste.
L. LUTAUD T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUPONT	T Théories chimiques.
G. BRUHAT T	Physique.	VALIRON	T Calcul différentiel et intégral.
E. DARMOIS T	Enseignement de Physique.	BARRABE	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DEBIERNE ... T	Physique générale et Radioactivité.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
L. DUNOYER T	Chimie physique.	F. PERRIN	Théories physiques.
M. JAVILLIER ... T	Chimie biologique.	VAVON	T Analyse et mesures chimiques.
Henri VILLAT ... T	Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS T	Mathématiques générales.
Ch. JACOB	T Géologie.	CHATTON	T Biologie maritime.
P. PASCAL	T Chimie générale.	AUBEL	Chimie biologique.
M. FRECHET T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	J. BOURCART ...	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANCON .. T	Astronomie.	Mme JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BEGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL	Biologie végétale (P.C.B.).
FOCH	T Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES	T Recherches physiques.
PAUTHENIER ... T	Electrotechnique générale.	GRASSE	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).
De BROGLIE T	Théories physiques.	PREVOST	Chimie organique.
CHRETIEN	Optique appliquée.	BOULIGAND	Mathématiques.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.	WYART	Minéralogie.
COMBES	T Physiologie végétale.	TEISSIER	Zoologie.
GARNIER	T Application de l'analyse à la géométrie.	MANGENOT	Biologie végét. (P. C. B.).
PERES	T Mécanique rationnelle.	P. AUGER	Physique.
HACKSPILL T	Chimie minérale.	MONNIER	Physiologie générale.
TOUSSAINT	Technique Aéronautique.	PIVETEAU	Géologie.
		ROCARD	Physique.
		H. CARTAN	Calcul différentiel.
		SCHAEFFER	T Physiologie générale.
		LAFFITTE	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire C. MONIER.

Secrétaires honoraires { D. TOMBECK.
A. PACAUD.



A MA MÈRE

A MA FEMME

A MA FILLE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. DELÉPINE

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine

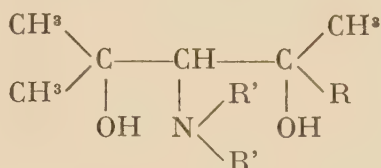
Hommage respectueux et reconnaissant.

Que M. le Professeur Delépine qui a bien voulu présenter mes notes à l'Académie des Sciences, s'intéresser à mes recherches, m'encourager et me conseiller malgré mon éloignement de son laboratoire, veuille bien agréer l'hommage de ma profonde gratitude.

Je tiens enfin à exprimer à MM. les Professeurs Darmois et Vavon ma respectueuse gratitude pour leur bienveillance et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger cette thèse et à M. le Professeur Prévost mes très vifs sentiments de reconnaissance pour la cordialité de son accueil, ses précieux conseils et la sympathie qu'il a bien voulu me témoigner.

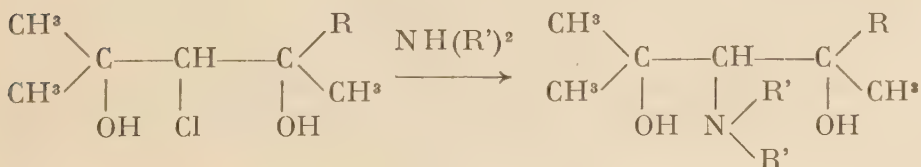
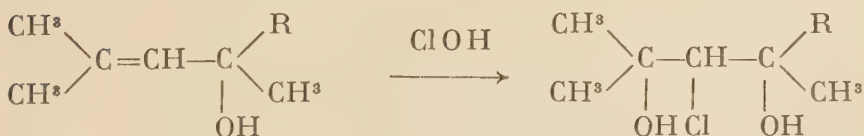
INTRODUCTION

Ce travail avait été entrepris dans le but d'obtenir des amino-alcools du type :



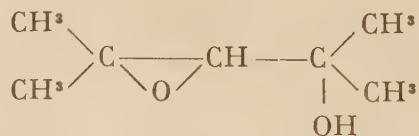
Par la benzylation des fonctions alcools tertiaires, on aurait vraisemblablement obtenu de puissants anesthésiques locaux sur lesquels aurait été étudiée l'influence des radicaux R et R'.

Je croyais obtenir facilement les amino-alcools à partir de l'oxyde de mésityle et de ses homologues par la succession des opérations suivantes :



Le rendement des deux premières opérations est assez faible, mais en partant de quantités importantes de matières premières, on pouvait néanmoins espérer atteindre quand même les composés recherchés ; malheureusement les deux dernières opérations : amination et benzylation se sont montrées impossibles à réaliser quel que soit l'ordre dans lequel on les tente et quelle que soit la méthode utilisée. Sans m'étendre sur ce sujet, je signale que la benzylation des fonctions alcools tertiaires a été tentée par plusieurs méthodes sans aucun succès. L'éthérification des alcools tertiaires est toujours une opération très délicate, mais on peut parfois y parvenir par des méthodes indirectes très douces. Après en avoir essayé plusieurs sans succès, une mise au point très longue de la méthode d'éthérification de Houbens (1) appliquée à ce cas particulier fut entreprise en tenant compte des travaux de Stadnikoff (2), (3), (4), (5) ; il semble que la double décomposition du complexe magnésien (obtenu par action du bromure de méthylmagnésium sur l'aminoalcool) par le benzoate de méthyle ait fourni un peu d'éther benzoïque ; mais la majeure partie du glycol mis en œuvre était déshydratée, le rendement était infime, ce qui rendait impossible toute recherche ultérieure à moins d'utiliser de trop grandes quantités de matières premières.

De son côté, la réaction d'amination par une solution benzénique de diméthylamine en tube scellé au bain-marie, donne surtout le glycide :



Après plusieurs années d'efforts, j'ai dû abandonner le but que je m'étais primitivement fixé et, pour tirer parti des matières premières, j'ai étudié les carbures diéthyléniques obtenus par déshydratation des alcools déjà préparés.

Ces carbures s'altèrent très vite par polymérisation et oxydation ; d'autre part, ayant à assurer une importante direction de travaux pratiques (30 heures par semaine), le temps que je peux consacrer à mes recherches est assez restreint et l'instabilité

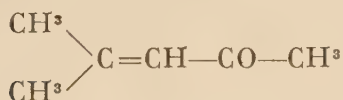
de ces produits ne s'accommodait guère d'un travail discontinu. La guerre, après m'avoir éloigné de mon laboratoire, me laisse devant des produits résinifiés et des matières premières dispersées, aussi me suis-je décidé à publier mes recherches au point où elles en sont, regrettant qu'elles ne représentent vraiment pas le bilan de dix années d'efforts.

J'étudierai successivement :

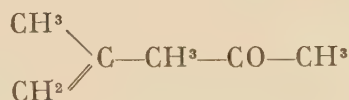
1^o La préparation et la purification des matières premières : oxyde de mésityle, diacétone alcool, dérivés halogénés. Dans cette première partie, après une étude critique succincte des différentes méthodes de préparation de ces composés, j'indiquerai les modes opératoires suivis, les modifications apportées, les rendements obtenus.

La condensation de l'acétone par le carbure de calcium donnant naissance à côté de l'oxyde de mésityle, à des proportions importantes de produits secondaires, ceux-ci feront l'objet d'une étude spéciale et seront en partie caractérisés.

La présence dans l'oxyde de mésityle de deux isomères répondant aux formules I et II,



I



II

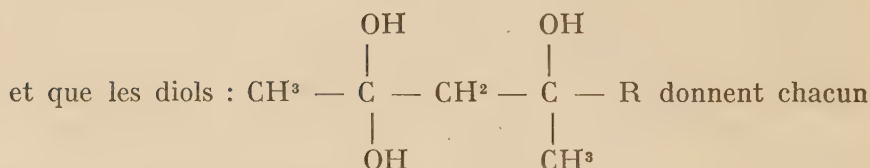
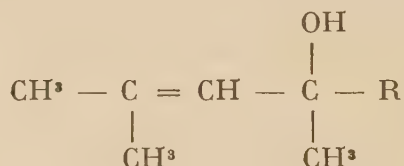
ayant fait l'objet de nombreux travaux, je mettrai en évidence l'homogénéité de l'échantillon employé au cours de ce travail et montrerai qu'il n'existe pas de contradiction entre mes résultats et ceux obtenus ultérieurement par des auteurs ayant récemment repris cette question à l'aide de la méthode spectroscopique.

2^o A partir de l'oxyde de mésityle et par la méthode habituelle de Grignard, on doit obtenir toute une série d'alcools éthyliques tertiaires. Ces alcools caractérisés par une grande instabilité sont très difficiles à isoler et Grignard a obtenu directement le diène correspondant. Après étude des causes de déshydratation, je montrerai l'importance de l'action de la lumière et de l'oxygène,

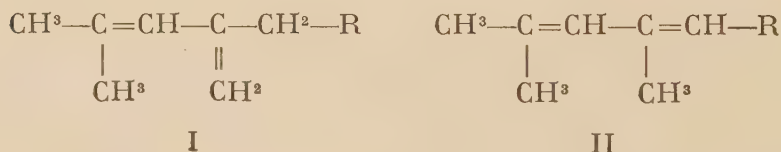
ce qui permettra la mise au point d'une technique et d'un appareillage grâce auxquels j'ai pu isoler un certain nombre d'alcools éthylniques tertiaires.

3° La même étude portant sur les diols dérivant du diacétone alcool fera l'objet de la troisième partie et donnera lieu à une mise au point identique.

4° La quatrième partie comprendra d'abord une revue des principaux catalyseurs de déshydratation, de leurs avantages et de leurs inconvénients. Je montrerai ensuite que les énols du type



par déshydratation deux diènes isomères I et II.



Pour déterminer la constitution de ces diènes par ozonolyse un générateur d'ozone sera réalisé.

5° La cinquième partie sera consacrée à l'étude des diènes précédents. Par hydrogénation, je préparerai d'abord les carbures saturés correspondants ; puis, la condensation du premier terme le diméthyl-2.4 pentène-2 ol-4, avec quelques philodiènes : anhydride maléique, benzo et naphthoquinone, me permettra d'isoler

des composés, dont certains présentent des phénomènes de transposition intéressants mais assez difficiles à expliquer d'une façon certaine.

Enfin, la mise en évidence de la fixation d'oxygène par les diènes terminera ces recherches. Après avoir décrit l'appareillage réalisé, j'étudierai les conditions de cette réaction, l'importance relative de différents facteurs : température, pression, lumière, catalyseurs, ainsi que le phénomène d'autocatalyse qu'elle présente.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Besançon. Les recherches qui avaient pour objet l'obtention d'anesthésiques locaux, ont été entreprises sur les conseils de M. le Professeur Pastureau, de la Faculté de Pharmacie de Nancy, dont je tiens à saluer la mémoire et à évoquer le souvenir qui reste vivace au cœur de ceux qui approchèrent ce maître affable.

Mes sentiments de gratitude et de reconnaissance vont à M. le Doyen Tourneux et à M. le Professeur Joannis pour le bienveillant intérêt et la sympathie qu'ils n'ont jamais cessé de me témoigner tant au cours de mes recherches que dans mes fonctions d'enseignement ; à M. le Professeur J.-J. Trillat, dont les encouragements amicaux me furent précieux ; à M. Arcay, Maître de conférences de Physique, auquel je n'ai jamais demandé en vain un conseil ou un service.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION ET PURIFICATION DES MATIÈRES PREMIÈRES PRÉPARATION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE

Les quantités relativement importantes de matières premières qui étaient nécessaires, par suite des faibles rendements des opérations préliminaires et, d'autre part, la modicité des ressources du laboratoire, m'ont obligé à préparer moi-même la majeure partie des produits initiaux. Cela m'a permis de mettre au point plusieurs méthodes de préparation et de purification, et de déterminer sur des échantillons très purs, certaines constantes physiques.

Deux méthodes sont généralement recommandées pour préparer l'oxyde de méesityle, celle de Locquin (7) et celle de Bodroux et Taboury (8).

La première consiste à former l'aldol de Heintz par condensation de deux molécules d'acétone sous l'influence de la soude, puis à déshydrater cet aldol par l'acide oxalique.

La méthode de Bodroux et Taboury est basée sur la déshydratation directe de l'acétone par le carbure de calcium. Les auteurs recommandent l'appareillage suivant :

« Un ballon de deux litres est surmonté d'une colonne verticale constituée par :

1° Une allonge à déplacement de 1.000 cc. ;

2° Une allonge à déplacement de 500 cc. remplie de carbure de calcium en morceaux de la grosseur d'une noisette ;

3° Un tube à déplacement de Soxhlet de 100 cc. dont on a réduit le volume intérieur au moyen de billes de verre ;

4° Un réfrigérant puissant.

« L'allonge de 1.000 cc. renferme, suspendue à l'extrémité inférieure de l'allonge de 500 cc., une poche en toile d'environ 700 cc. présentant à sa partie supérieure plusieurs petites ouvertures destinées à livrer passage à la vapeur d'acétone.

« Cette poche, qui se laisse facilement traverser par la propa-none liquide, a pour but de retenir la chaux formée pendant l'opération et les petits fragments de carbure de calcium entraînés.

« On place dans le ballon 1 kg d'acétone et on chauffe au bain-marie : la réaction est immédiate. Le tube de Soxhlet déversant périodiquement son contenu sur le carbure placé au-dessous, la chaux formée et les substances qui ont pris naissance sont entraînées.

« Dans ces conditions, il se forme surtout l'oxyde de mésityle qu'on obtient avec un rendement de 50 % environ.

« L'acétone du bisulfite étant d'un prix assez élevé, nous avons songé à la remplacer par l'acétone commerciale (point d'ébullition 56°-58°) dont la valeur est beaucoup moindre. Nous avons constaté que cette substance, qui réagit à l'état de vapeur sur le carbure de calcium en fragments, reste inaltérée en présence du même corps porphyrisé, quelles que soient les conditions de l'expérience.

« De plus, tandis que dans l'appareil précédent, avec l'acétone du bisulfite, l'attaque du carbure se produit immédiatement, avec l'acétone commerciale, la réaction demande pour s'amorcer un temps qui varie d'une demi-heure à une heure.

« Il semble que l'acétone commerciale renferme une substance volatile, impossible à éliminer par fractionnement, qui la rende passive vis-à-vis du carbure de calcium en poudre. Pour vérifier l'exactitude de cette conception, nous avons expérimenté avec de l'acétone pure, additionnée de très petites quantités de corps appartenant à différentes fonctions, et nous avons constaté que la présence de certains éthers-sels exerce une action retardatrice et même empêche l'attaque du carbure de s'effectuer.

« Quoi qu'il en soit, on peut à partir de l'acétone commerciale préparer avec un rendement satisfaisant l'oxyde de mésityle.

« Pour éviter la formation de produits à points d'ébullition élevés, il est bon d'arrêter l'opération lorsque le tube de Soxhlet ne se remplit qu'avec difficulté, ce qui a lieu au bout de quatre heures environ.

Voici les résultats moyens fournis par une expérience :

Acétone employée :	1 kg
Liquide recueilli :	0 kg. 650

La distillation de ce dernier donne :

Acétone non utilisée :	200 gr.
Entre 80° et 129° :	30 gr.
Entre 129° et 131° :	320 gr.
Entre 131° et 150° :	30 gr.
Au-dessus de 150° :	70 gr.

« La portion qui passe entre 129° et 131° est constituée par de l'oxyde de mésityle ($d_{24} = 0,852$).

« La quantité d'acétone disparue étant de 0 kg. 800, le rendement en oxyde de mésityle est de 47,5 % environ. En réalité, le rendement est supérieur à ce chiffre, car une partie de l'acétone, entraînée par l'acétylène formé, ne peut être retenue par le réfrigérant et par suite ne participe pas à la réaction.

« La portion qui passe au-dessus de 150° possède une odeur désagréable. C'est un mélange dont il nous a été impossible de séparer les constituants. »

J'ai utilisé la méthode décrite ci-dessus sans y apporter de grosses modifications, si ce n'est que j'ai muni l'appareil de deux réfrigérants successifs afin de diminuer les pertes par entraînement. Ainsi que le font justement remarquer les auteurs, le rendement obtenu avec l'acétone commerciale est assez faible; mais il résulte de mes essais qu'il faut surtout incriminer l'eau que contient toujours ce produit. Après quelques essais, j'ai utilisé uniquement l'acétone commerciale préalablement rectifiée à la colonne Robert et convenablement séchée.

L'opération durait six heures ; le liquide jaune en résultant, était soumis à une première distillation dans un appareil ordinaire afin de récupérer la majeure partie de l'acétone. Le résidu de cette première distillation était fractionné en s'aidant d'un tube rectificateur à cinq boules. Au cours de cette distillation, on ne constate pas de paliers bien nets, le point d'ébullition croissant régulièrement de 57 à 135°. On fractionne donc en :

Produits de tête :	$Eb < 125^{\circ}$.
Oxyde de mésityle brut :	$125^{\circ} < Eb < 135^{\circ}$
Produits de queue :	$Eb > 135^{\circ}$.

Chacune de ces portions est à nouveau rectifiée en utilisant une colonne Robert et on obtient finalement à partir de l'acétone mise en œuvre :

Acétone récupérée :	$55^{\circ} < Eb < 60^{\circ}$	40 %
Produits de tête :	$60^{\circ} < Eb < 126^{\circ}$	14 %
Oxyde de mésityle impur :	$126^{\circ} < Eb < 132^{\circ}$	18 %
Produits de queue :	$Eb > 132^{\circ}$.	

Ayant préparé en tout une quinzaine de kilogrammes d'oxyde de mésityle, j'ai profité de ce que j'avais à ma disposition une grande quantité de produits de tête et de queue pour en déterminer les constituants.

L'étude de ces produits est assez délicate, car en rectifiant, même avec une colonne Robert et très lentement, la température croît régulièrement et on doit suivre les variations de l'indice de réfraction du distillat pour situer approximativement les paliers.

Étude des produits de tête. $60^{\circ} < Eb_{760} < 126^{\circ}$.

Neuf kilogrammes ont été plusieurs fois rectifiés à la colonne Robert. Il passe une assez grande quantité d'eau provenant manifestement d'une décomposition, le produit ayant été parfaitement séché.

A la suite de ces rectifications, on peut finalement admettre que la composition des produits de tête est la suivante :

Acétone :	59,1 %
Eau :	2,7 %
Oxyde de mésityle :	29,5 %

Étude des produits de queue. $Eb_{760} > 132^{\circ}$.

Quatre kilogrammes sont rectifiés par chauffage au bain d'huile sous un vide de 20 millimètres en s'aidant d'une colonne Vigreux de 60 centimètres de pointes. On divise d'abord en :

Fraction I	$Eb_{20} < 80^{\circ}$
Fraction II	$Eb_{20} > 80^{\circ}$

Fraction I.

Sept rectifications successives faites avec le même appareillage m'ont permis de séparer :

Oxyde de mésityle	$37^{\circ} < Eb_{20} < 39^{\circ}$	0,6 kg. soit 15 % (*)
Produit A	$69^{\circ}5 < Eb_{20} < 71^{\circ}$	1,2 kg. soit 30 %

Fraction II.

Cette fraction subissant une rapide décomposition sous 20 millimètres, il est nécessaire de la rectifier sous 6 millimètres ; d'autre part, il est facile de constater qu'elle est constituée par de nombreux composés très voisins, d'où une abondance de paliers se déplaçant à chaque nouvelle rectification, ce qui oblige à se limiter et à n'étudier que les constituants relativement abondants.

Après quinze rectifications, on sépare :

Produit B	$78^{\circ}5 < Eb_6 < 83^{\circ}$	0,120 kg.
Produit C	$104^{\circ} < Eb_6 < 106^{\circ}$	0,100 kg.

(*) Pourcentage calculé sur les produits de queue traités.

Identification des produits A, B, C.

Produit A.

Liquide mobile, légèrement verdâtre, odeur peu agréable.

— Constantes physiques : $E_{b_{760}} = 160^{\circ}$; $E_{b_{20}} = 69,5-71^{\circ}$;
 $d_0 = 0,9560$; $n_D^{20} = 1,4300$.

— Réactions de Denigés et de Legal positives.

— Réaction de Schiff négative; la présence d'une fonction cétone peut être supposée.

— Semicarbazone préparée à partir de 10 cc. d'eau, 5,5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide, 6 gr. d'acétate de sodium, 5,5 gr. de produit A. Précipité fin, blanc.

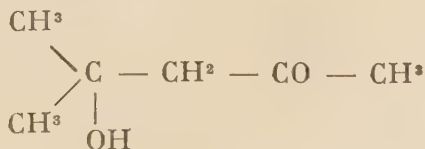
— Oxime. 20 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine sont dissous dans 350 cc. d'alcool à 95° ; on y ajoute 12 gr. de produit A (1/10 mol.) puis 47 gr. de carbonate de baryum. On chauffe trois heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On filtre. L'alcool est ensuite chassé au bain-marie, le résidu est mis dans un dessiccateur à vide. Au bout de douze heures, des cristaux apparaissent. On les recristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. $F = 57^{\circ}5 - 58^{\circ}$.

Analyse :

Calculé pour $C^6H^{12}O^2$: P. M. = 116; C % = 62,06;
H % = 10,34; O = 27,58.

Trouvé : P. M. = 114-115; C % = 61,88; H % = 10,38;
O % = 27,74.

Il s'agit donc du diacétone alcool ou aldol de Heintz :



dont les constantes physiques sont : $E_{b_{760}} = 165^{\circ}5$ (9); $d = 0,955$.
Point de fusion de l'oxime suivant Kohn et Lindauer (10) :

$F = 57^{\circ}5 - 58^{\circ}5$.

Produit B.

Liquide jaune, odeur camphrée.

— Constantes physiques : $E_b = 80^{\circ}5$; $n_D^{20} = 1,4830$.

— Fonction cétone caractérisée comme précédemment.

— Semicarbazone : préparée comme il est indiqué plus haut.

Produit très impur nécessitant de nombreuses cristallisations dans l'alcool pour obtenir un point de fusion constant. La semicarbazone se présente alors sous forme de belles paillettes nacrées peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud. $F = 206^{\circ}$.

Analyse de la semicarbazone :

Calculé pour $C^{10}H^{21}N^3O$: P. M. = 199 ; C % = 60,30 ;

H % = 10,55 ; N % = 21,10 ; O % = 8,04.

Trouvé : P. M. = 205-207 ; C % = 60,18 ; H % = 10,62 ;

N % = 21,14 ; O % = 8,06.

On peut donc attribuer à cette semicarbazone la formule $C^{10}H^{21}N^3O$, soit pour la cétone, $C^9H^{18}O$.

Pour régénérer la cétone par la méthode de Bouvault et Locquin (11), la semicarbazone est décomposée par l'acide sulfurique à 15 % à l'ébullition pendant trois quarts d'heure dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On entraîne ensuite par la vapeur d'eau, puis on épuise à l'éther. Après avoir chassé l'éther, le résidu est trop peu abondant pour qu'on puisse en déterminer les constantes physiques.

Produit C.

Liquide jaune, huileux, odeur forte, plutôt agréable.

— Constantes physiques : $E_b = 104-106^{\circ}$; $n_D^{14,5} = 1,5225$.

— Fonction cétone caractérisée. La coloration obtenue avec le réactif de Legal permet de supposer qu'il s'agit d'une cétone cyclique. La présence d'une liaison éthylnique est mise en évidence par l'action de l'eau de brome et par celle d'une solution de permanganate.

— Semicarbazone : Le produit brut fond à 150° mais après quinze recristallisations dans l'alcool, on obtient un point de

fusion constant à 154-155°. La semicarbazone se présente alors sous forme d'une poudre cristalline, jaune clair, peu soluble dans l'eau.

Analyse de la semicarbazone :

Calculé pour : $C^{13}H^{21}N^3O$: P. M. = 235 ; C % = 66,38 ;

H % = 8,93 ; N % = 17,87 ; O % = 6,80.

Trouvé : P. M. = 244 ; C % = 66,10 ; H % = 9,06 ;

N % = 17,90 ; O % = 6,94.

On peut attribuer à cette semicarbazone la formule $C^{13}H^{21}N^3O$ soit pour la cétone : $C^{12}H^{18}O$. La cétone régénérée de la semicarbazone, comme il a été indiqué pour le produit B, présente les constantes physiques suivantes : $E_b = 105^{\circ}5$.

Je n'ai pu trouver dans la littérature chimique de cétones répondant exactement aux caractéristiques des produits B et C. Le produit C semble appartenir à la série des isoxylitones de Knœvenagel et Schwartz (16). La constitution des composés de cette série est assez mal connue, les travaux sont anciens, les isomères sont nombreux et les constantes physiques trop imprécises pour qu'on puisse identifier d'une façon certaine, le produit C à l'un de ces composés.

C'est Pinner (12) qui a donné le nom de xylitone à une cétone $C^{12}H^{18}O$ retirée des résidus de préparation de la phorone. Kerp et Muller (13) crurent isoler le même composé des produits de condensations de l'acétone par l'éthylate de sodium. Knœvenagel et Fischer (14), puis Bredt et Ruebel (15), Knœvenagel et Schwartz (16), après de longues controverses, admirent la diversité des composés obtenus par Pinner d'une part, et Kerp et Muller d'autre part, en même temps que Knœvenagel et Schwartz préparaient deux nouvelles cétones isomères par condensation de la phorone avec l'éther acétylacétique en présence d'éthylate de sodium.

Ces différents auteurs admettent tous que ces divers composés sont cycliques et non saturés. Knœvenagel et Blach (17) proposèrent de diviser les cétones $C^{12}H^{18}O$ en deux groupes : les xylitones obtenues dans les condensations acides de l'acétone et les isoxylitones provenant de la condensation alcaline. La cétone de Kerp

et Muller étant l' α isoxylitone ($E_{b_{11}} = 117-118^\circ$; semicarbazone, $F = 158-159^\circ$), et celle de Knœvenagel et Blach étant la β isoxylitone ($E_{b_{11}} = 129-131.5^\circ$; semicarbazone, $F = 175^\circ$).

Selon ces auteurs, l' α isoxylitone peut être caractérisée par les constantes suivantes : $E_{b_{11}} = 117-118^\circ$; $n_D^{16} = 1,5249$; $d_4^{16} = 0,9596$. Son oxime est huileuse et ne cristallise pas après plusieurs semaines de repos. « La semicarbazone se présente sous forme d'un corps solide fondant à 150° à l'état brut. Après recristallisations répétées dans l'alcool, le point de fusion atteint $158-159^\circ$ sans qu'il soit modifié par des recristallisations dans le chloroforme. »

Le produit C diffère notablement de l' α isoxylitone par son indice ; les points de fusion des deux semi-carbazones sont aussi nettement différents, mais ces composés semblent cependant assez voisins. Peut-être s'agit-il d'isomères. Je n'ai pas tenté d'élucider cette question assez complexe, car une étude parallèle effectuée par B. Ekeley et W. Howe (18) semble assez décevante.

Il est à noter enfin que le produit C semble avoir été isolé par Bodroux (19), qui indique, que par condensation de l'oxyde de mésityle, sous l'influence du carbure de calcium, on obtient un produit jaune d'odeur désagréable $E_{b_{741}} = 238-241^\circ$; $n_D^{17} = 1.5057$; formule $C^{12}H^{18}O$; donnant deux semicarbazones : une gommeuse, l'autre solide, $F = 165-166^\circ$.

En résumé, il résulte de cette étude sur la préparation de l'oxyde de mésityle par condensation de l'acétone à l'aide de carbure de calcium, qu'elle permet d'obtenir, à côté du composé cherché, de notables quantités de diacétone-alcool (5 % de l'acétone traitée) et deux cétones $C^9H^{18}O$ et $C^{12}H^{18}O$.

Propriétés de l'oxyde de mésityle.

Selon Harriés (20), l'oxyde de mésityle possède une odeur rappelant celle du miel, alors que d'autres auteurs lui trouvent une odeur de menthe, ce qui prouve qu'elle est assez difficile à définir. La même imprécision règne au sujet des constantes physiques et on trouve dans Beilstein une série de points d'ébullition s'échelonnant entre 128° (21) et 131° (22). Les densités varient, elles aussi, dans d'assez larges limites $d_4^{20} = 0,8578$ (23) et

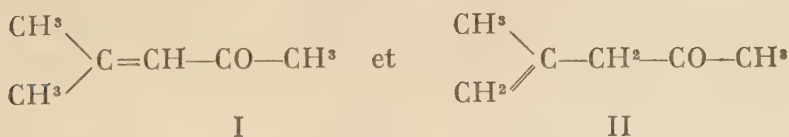
$d_4^{20} = 0,86532$ (24). Les auteurs s'accordent tous pour signaler la grande difficulté d'obtenir lors de la distillation un palier nettement défini. Harriés (20) a été amené à supposer que l'oxyde de mésityle est un mélange de deux isomères qu'il différencie par leur solubilité dans le bisulfite de sodium. Il agite longuement du bisulfite de sodium et de l'oxyde de mésityle ; 60 % de ce dernier sont dissous dans les premières vingt-quatre heures ; mais au bout de ce temps, la dissolution se ralentit, puis s'arrête, même si on renouvelle la solution de bisulfite de sodium.

Le composé bisulfitique obtenu, recristallisé dans l'alcool et précipité par l'éther, permet la régénération d'un oxyde de mésityle dont les propriétés diffèrent légèrement de celui qui est insoluble dans le bisulfite. En particulier, il se redissout immédiatement dans le bisulfite et réagit plus rapidement avec l'hydroxylamine, la semi-carbazide, etc., sans que l'auteur puisse mettre en évidence des différences dans les produits de condensation obtenus.

Les constantes physiques sont elles-mêmes très voisines (25) : $Eb_{12} = 34^\circ$; $d_{13} = 0,85618$; $n_D^{18} = 1,44361$ pour l'oxyde insoluble dans le bisulfite et $Eb_{11} = 34-35^\circ$; $d_D^{18} = 0,8568$; $n_D^{18} = 1,44461$ pour l'oxyde de mésityle régénéré du composé bisulfitique.

Morton (26), reprenant les travaux de Harriés, a constaté que l'oxyde de mésityle se combinait lentement mais quantitativement avec le bisulfite de soude et qu'en outre, après décomposition de la combinaison bisulfitique, il n'obtenait qu'un seul corps rigoureusement identique au produit primitif.

Vers la même époque, Dœuvre (27), après avoir constaté que la plupart des chimistes, qui avaient étudié l'oxyde de mésityle, indiquaient pour cette cétone des constantes physiques présentant entre elles des différences appréciables, a voulu vérifier l'hypothèse de Hibbert (28), selon laquelle l'oxyde de mésityle est composé des deux cétones :



Après avoir traité à froid de l'acétone par du carbure de calcium, ce qui lui donne un mélange de diacétone alcool et d'oxyde

de mésityle, il traite la totalité du produit de réaction par une trace d'iode afin de déshydrater le diacétone alcool et passer ainsi à l'oxyde de mésityle. Après rectification, il obtient un produit passant à 128°,5-129°,5 sous 740 millimètres.

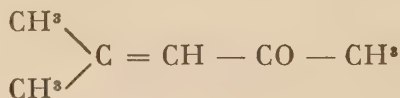
Cet oxyde de mésityle fut ensuite soumis à la méthode d'ozonisation quantitative en milieu hydroacétique qu'il avait mise au point. Ses conclusions furent les suivantes : « Nous avons obtenu 95 % d'acétone correspondant à 95 % de la forme I. Le dosage de la forme II n'a pas été possible car la décomposition de l'ozonide de la forme II donne naissance, comme l'ont indiqué Harriés et Furk (Lieb. Ann. 1910, T. 374, p. 338), au peroxyde du méthyl-

glyoxal $\text{CH}^3\text{CO CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ et ce dernier corps par hydratation con-

duit à un mélange en proportions variables de $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CHO}$, $\text{CH}^3 \text{COOH}$, H COOH .

La précision de la méthode de dosage de la forme I n'est pas suffisante pour permettre de conclure avec certitude, par différence, à l'existence de 5 % de la forme II.

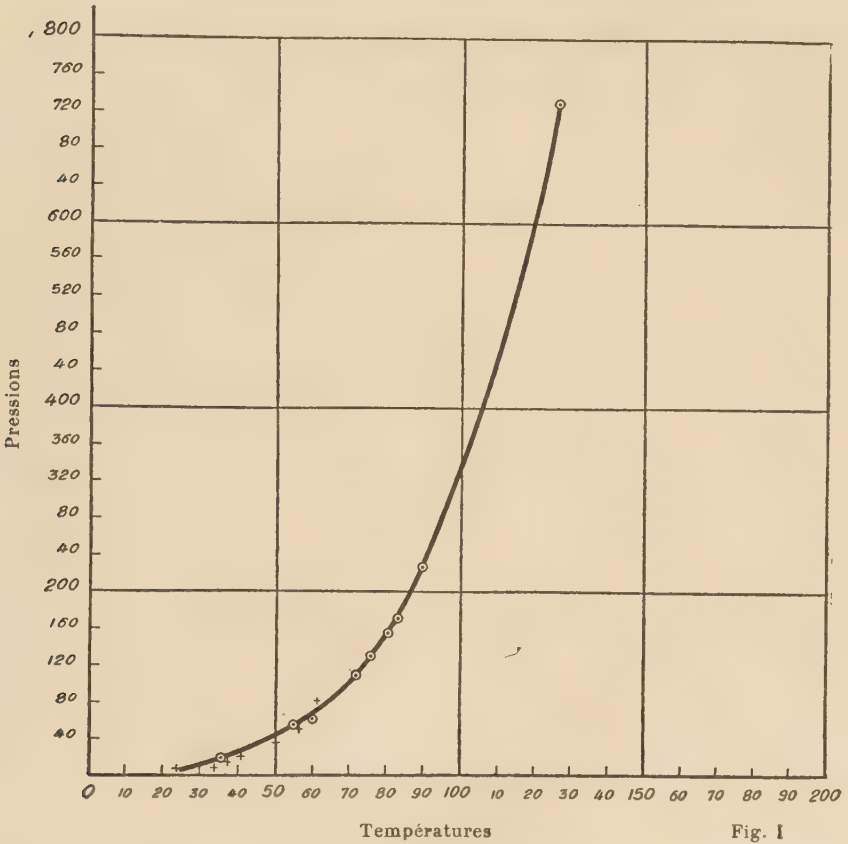
Nous pouvons simplement affirmer que l'oxyde de mésityle étudié répondait sinon en totalité, du moins en très grande partie à la formule suivante :



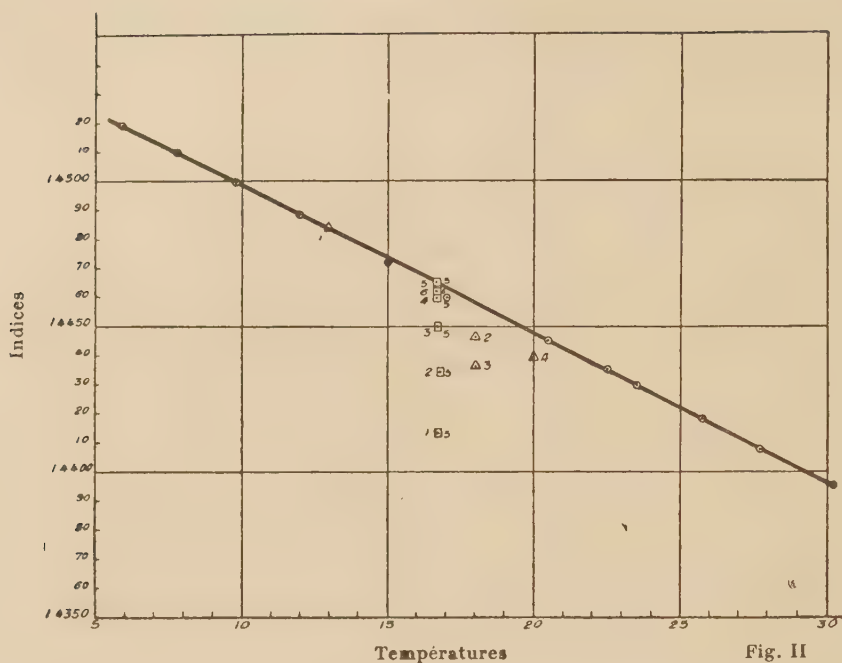
L'étude de la question en était là, lorsque j'entrepris ce travail. Disposant d'une assez grande quantité d'oxyde de mésityle, je l'ai soumis à plusieurs rectifications très soignées (*), à l'aide d'une bonne colonne Robert et j'ai pu parvenir, en éliminant d'assez fortes proportions de produits de tête et de queue, à un produit donnant un palier rigoureusement fixe d'un bout à l'autre de la distillation et ne présentant aucune variation dans l'indice de réfraction au cours de la distillation.

(*) Chauffage bien constant à l'aide d'un bain d'huile de grandes dimensions, salle dont les ouvertures demeuraient closes pendant l'opération, grande lenteur de distillation.

Sur ce produit, j'ai déterminé, en collaboration avec G. Arcay, les pressions maxima de vapeurs et les indices de réfraction relatifs à la raie D.



Températures	Pressions
126°3	732,6 $\frac{m}{m}$
90°8	227,8
83°8	173,2
79°6	148,2
76°4	130,6
71°8	109,2
59°8	62,1
56°6	57,3
36°1	20,5



Températures	Indices
5°9	1.4519
7°8	1.4510
9°8	1.4498
12°	1.4488
15°	1.4472
17°	1.4460
20°5	1.4445
22°5	1.4434
23°5	1.4430
25°7	1.4418
27°7	1.4408
30°2	1.4396

Remarque :

Les points indiqués sur la courbe II ont été déterminés :

(1) $n_D^{13} = 1.44840$ par Getman (30)

(2) $n_D^{18} = 1.44461$ } par Harriés (25)

(3) $n_D^{18} = 1.44361$ }

et se rapportent respectivement, à la partie soluble et à la partie insoluble dans le bisulfite de sodium.

(4) $n_D^{20} = 1.44397$ par Bruhl (23)

(5) $n_D^{16,7}$ compris entre 1.4413 et 1.4465 par G. Dupont et L. Menut (32).

Les points marqués sur la courbe I sont les valeurs données par différents auteurs, en particulier par Kahlbaum (31).

Depuis cette détermination faite en 1932, la question de l'hétérogénéité de l'oxyde de mésityle a été posée à nouveau par G. Dupont et ses élèves, et tout récemment, alors que le présent travail était presque terminé, G. Dupont et L. Menut, après avoir signalé la variation continue de l'indice de réfraction au cours de la distillation de l'oxyde de mésityle étudié, ont voulu vérifier, par la méthode spectrophotographique, les résultats de Dœuvre. L'étude du spectre de Raman a confirmé l'hétérogénéité.

Il est remarquable que les résultats de ces auteurs n'infirmant pas les miens lorsqu'on étudie leur mémoire.

« Nous avons soumis 700 gr. d'oxyde de mésityle préparé par déshydratation par l'iode de la diacétone alcool, à une rectification soignée à l'aide d'une colonne à plateau. La majeure partie du produit passe à la pression ordinaire de 126°5 à 129° et les indices pour la raie D à 14°7 s'étagent entre 1.4431 et 1.4483. »

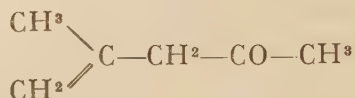
« Par quatre distillations méthodiques sous pression réduite, nous sommes arrivés à des fractions dont les indices sont les suivants :

Fractions N°	1	2	3	4
$n_D^{16,7}$	1.4413	1.4434	1.4450	1.4460
Fractions N°	5	6	7	
$n_D^{16,7}$	1.4465	1.4462	1.4465	

« Les spectres des diverses fractions sont, en gros, les mêmes, mais dans les fractions de tête, apparaît nettement une raie de fréquence 1716 absente des spectres des fractions de queue.

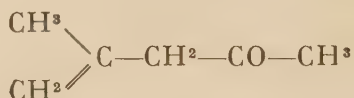
« Etant donné le point d'ébullition du produit, il est bien improbable que cette raie appartienne à l'acétone encore présente ; elle ne peut non plus être attribuée à la présence de diacétone-alcool qui se concentrerait dans les queues. »

« Si donc, cette raie est attribuable, ainsi que la raie 1642, à la cétone



On doit en conclure que celle-ci se concentre dans les fractions de tête de distillation ; mais que le point d'ébullition des deux formes est trop voisin pour permettre la séparation complète, ou bien qu'il s'établit un équilibre entre les deux formes pendant la distillation. »

On voit très nettement, en se reportant aux indices de réfraction que j'indique ci-dessus, que les fractions 5-6-7 correspondent quant à l'indice, à ce que je considère comme de l'oxyde de mésityle pur et que ce produit doit contenir assez peu de la cétone



On peut évidemment admettre que les deux formes coexistent et qu'il s'établit un équilibre à la distillation ; mais les auteurs ne sont pas affirmatifs, car cet équilibre est difficile à mettre en évidence. Quant à la coexistence des deux formes dans les échantillons étudiés, il est à remarquer que presque tous avaient été préparés par déshydratation du diacétone alcool par différents catalyseurs ; un seul était obtenu par la méthode d'Hoffman (33) dans laquelle l'acétone est condensée par la chaux vive et, on ne peut admettre, *à priori*, que le même produit soit obtenu par la méthode de Bodroux et Taboury au carbure de calcium.

Pour conclure, je ne crois pas qu'il y ait opposition entre mes résultats et ceux de G. Dupont et L. Menut ; mais au contraire, une certaine vérification. Je me suis attaché à partir d'un composé physiquement défini par ses constantes, alors que les auteurs ont étudié la totalité du produit chimiquement semblable et préparé presque exclusivement par des méthodes de déshydratation du diacétone alcool. On peut supposer que l'influence des agents de déshydratation sur les transpositions possibles n'est pas négligeable.

PRÉPARATION DU DIACÉTONE-ALCOOL

Le méthyl-2 pentanol-2 one-4, aldol de Heintz ou diacétone alcool, a été préparé par cet auteur (34) par action d'une lessive concentrée de potasse sur l'acétone commerciale. On peut en obtenir par divers procédés : par exemple, celui de Bouveault et Locquin dans lequel on effectue la condensation de l'acétone en présence d'amalgame de sodium mais les véritables modes de préparation peuvent se diviser en deux groupes principaux dans lesquels la condensation de l'acétone s'effectue, soit sous l'influence des hydrates alcalins (type méthode de Locquin 36), soit sous l'influence des hydrates alcalino-terreux (type méthode d'Hoffmann 37).

Dans la méthode de Locquin, « on agite mécaniquement dans de grandes bouteilles, pendant au moins une trentaine d'heures et à température aussi basse que possible, des volumes égaux d'acétone et de lessive de soude caustique commerciale à 37° Baumé ($d = 1,32$ environ), concentration à laquelle la solubilité réciproque des différents liquides en présence est pratiquement insignifiante. Il est très important, comme l'indique la loi de l'équilibre en la circonstance, d'éviter toute élévation de température : à $+ 20^{\circ}$ ou $+ 25^{\circ}$ C le rendement final est en effet à peine la moitié de ce qu'il est aux environs de $+ 5^{\circ}$ C. »

L'agitation terminée, on décante la lessive alcaline, puis la solution acétonique est parfaitement neutralisée avant d'être soumise à la rectification. L'auteur insiste sur l'importance de cette neutralisation qui ne peut être faite que par l'acide carbonique ; les acides forts provoquant lors de la distillation la déshydratation de l'aldol.

En opérant dans une salle, où la température oscille de $+ 5$ à $+ 8^{\circ}$ C, on recueille de 100 à 200 grammes d'aldol pur à partir d'un kilo d'acétone.

J'ai mis cette méthode en œuvre de la façon suivante : un flacon de 2.500 cc., contenant 200 gr. d'acétone et 400 gr. de soude en solution dans une quantité telle qu'elle soit à 40° Bé, est agité à la machine pendant trois jours. La solution se trouble par formation d'un précipité blanc qui augmente, puis la solution

se colore et prend une belle coloration rouge orangé. Après un repos de deux jours à la glacière, on décante la solution acétonique. La soude qu'elle contient est neutralisée par un courant de gaz carbonique, il y a précipitation de flocons de carbonate de sodium. Lorsque le volume du précipité n'augmente plus, on fait encore passer le gaz carbonique pendant un quart d'heure. On replace une heure à la glacière, on filtre et on vérifie que la neutralisation est bien terminée en faisant à nouveau barboter le gaz carbonique pendant quelques minutes. L'acétone est distillée au bain-marie. Le résidu est séché sur le sulfate de sodium, puis on le distille dans le vide. Le diacétone alcool passe à 67° sous 14 millimètres.

Le rendement n'est pas mauvais, compte tenu de l'acétone récupérée (100-150 gr. d'aldol et 875-800 gr. d'acétone récupérée), mais la méthode est trop lente pour obtenir de notables quantités d'aldol. Je n'ai pu augmenter la quantité d'acétone condensée en modifiant, soit les proportions acétone-soude, soit la durée de l'agitation ; quant à la température, il m'était impossible d'opérer au-dessous de 10°.

La méthode d'Hoffmann (37) utilise la chaux pulvérisée comme agent de condensation et celle de Kyriakidès (38) : la baryte. Ces deux méthodes ont été parfaitement étudiées et mises au point pour n'en former qu'une qui donne de très bons résultats (Synthèses organiques 39). C'est cette dernière que j'ai finalement utilisée pour préparer le diacétone alcool qui m'était nécessaire.

Dans un ballon de deux litres chauffé au bain d'huile, surmonté d'un soxhlet et d'un bon réfrigérant, on introduit 1.500 cc. d'acétone commerciale rectifiée et séchée, puis une cloche de Gernez pour régulariser l'ébullition. Dans le soxhlet, on place deux cartouches à épuisement en cellulose ; la cartouche inférieure est presque complètement remplie de baryte anhydre en grains, tandis que la cartouche supérieure ne l'est qu'aux trois-quarts.

On règle le chauffage de façon que le siphonnage du soxhlet s'effectue toutes les dix minutes environ. Peu à peu le point d'ébullition du mélange s'élevant, on doit augmenter la température du bain d'huile afin de maintenir la même périodicité dans le siphonnage du soxhlet. On arrête le chauffage lorsque le bain étant à 100°,

le soxhlet ne se remplit que très lentement (en trente à quarante minutes). Pour arriver à ce résultat, il faut chauffer quatre-vingt-dix à cent heures.

L'appareil est alors démonté, puis on adapte au ballon un tube rectificateur à cinq boules. On chasse l'acétone non condensée qu'on réserve pour une opération ultérieure. On récupère ainsi 200 à 250 gr. d'acétone. Le résidu de la distillation constituant le diacétone alcool brut est alors rectifié sous 20 millimètres en s'aidant d'une colonne Robert spéciale.

Le diacétone alcool passe nettement vers 70-71°. Il est à noter que le chauffage au bain-marie préconisé par les auteurs est à abandonner, car il ne permet qu'un chauffage nettement insuffisant, ou alors, il faut le maintenir au voisinage de l'ébullition à partir de la cinquantième heure, ce qui offre l'inconvénient d'entourer l'appareil de vapeur d'eau. Une partie de cette vapeur, pénétrant par l'ouverture supérieure du réfrigérant, se condense à l'intérieur, mouille l'acétone et limite la réaction.

J'ai constaté, d'autre part, qu'il est nécessaire d'empêcher soigneusement l'entraînement de la baryte dans le ballon, ce qui diminue très sensiblement le rendement. Cette constatation n'a rien de surprenant. D'une part, la réaction acétone $\rightarrow$ diacétone alcool, étant en équilibre pour une faible teneur en diacétone alcool, et d'autre part, la vitesse de transformation étant accélérée par un alcali, il en résulte que le passage de la baryte dans le ballon facilite la décomposition du diacétone alcool dès que sa teneur est un peu élevée par rapport à celle de l'acétone.

Dans un essai conduit normalement par ailleurs, mais au cours duquel la cartouche avait laissé passer de la baryte par suite de son mauvais état, le rendement n'a pas atteint 30 %. Il est préférable d'utiliser deux petites cartouches à épuisement plutôt qu'une grande de volume double qui est moins résistante.

Propriétés physiques du diacétone alcool.

Liquide d'odeur peu agréable, jaune verdâtre très pâle.

$Eb_{760} = 163^{\circ}5$ avec légère décomposition (40)

$Eb_{11} = 63-64^{\circ}$ (41) ; $Eb_{17} = 75-80^{\circ}$ (35)

$d_0 = 0,9555$ (42).

PRÉPARATION DES ÉTHERS HALOGÉNÉS

Les modes de préparation des éthers halogénés sont nombreux. Après quelques essais, j'ai choisi la méthode de Bodroux (43) qui avait déjà fait l'objet d'une étude de Kamm et Marvel (44) au point de vue de l'influence sur le rendement de la concentration de l'acide bromhydrique et de celle de l'acide sulfurique. Ces auteurs avaient mis en évidence qu'il était plus avantageux d'augmenter la concentration du premier acide que celle du second. En tenant compte de ces indications et des résultats obtenus lors des premiers essais, j'ai modifié la méthode Bodroux de la façon suivante : pour une molécule d'alcool, on utilise une molécule un quart de brome (au lieu de deux molécules un quart), 0 molécule, 8 d'acide sulfurique concentré (Bodroux n'en ajoute pas) et un poids d'eau égal aux trois quarts du poids du brome (au lieu d'en utiliser 1,4 fois plus).

Le mode opératoire n'a pas été sensiblement modifié. Il faut compter quatre heures pour la préparation de l'hydracide. On ajoute alors l'alcool à éthérifier, puis goutte à goutte, à l'aide d'un tube à brome, l'acide sulfurique, tandis qu'on refroidit énergiquement le ballon par de l'eau glacée. L'addition de l'acide dure environ une demi-heure. On introduit une cloche de Gernez dans le ballon, puis on adapte un réfrigérant ascendant terminé par un tube à dégagement en forme d'U renversé, dont l'extrémité plonge dans un verre à pied plein d'eau. Sur la branche descendante de ce tube est soudé un tube de sûreté à boules. L'appareil étant monté, on agite pour bien mélanger les liquides. Il faut se garder de le faire auparavant, la réaction pouvant se déclencher brutalement et provoquer un abondant dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique fort gênantes. Le ballon est chauffé au bain d'huile jusqu'à ce qu'une légère ébullition se manifeste. On cesse alors de chauffer afin d'éviter l'emballement et l'entraînement du bromure formé. On ne reprend le chauffage que lorsque la réaction se calme et on le règle afin de maintenir une ébullition régulière pendant quatre heures. On remplace alors le réfrigérant par une colonne Lebel attelée à un réfrigérant descendant et on distille lentement. Il faut compter quatre heures environ pour les quantités indiquées.

Le réfrigérant est terminé par une allonge courbe, débouchant sous l'eau glacée qui remplit au quart le flacon récepteur, lui-même refroidi extérieurement, afin d'éviter toute perte de bromure. Le bromure brut obtenu est lavé avec de l'eau contenant 5 % de carbonate de soude, puis à l'eau pure, séché et rectifié.

Après la distillation du bromure, on pousse le chauffage afin de récupérer la petite quantité d'acide bromhydrique non utilisée et qu'on obtient sous forme d'hydrate $\text{H Br} + 5 \text{ H}_2\text{O}$ distillant entre 123 et 126°. On l'utilise après pesée pour une nouvelle préparation, de même que l'eau contenue dans le verre à pied du montage précédent et qui est presque saturée d'acide bromhydrique.

Poids des matières premières mises en œuvre et rendements obtenus

Alcool 500 gr.	Brome		A. Sulfurique à 66° Bé	Bromure	Rendement
	Poids	Vol. à 15°			
Ethylique.....	1.086 gr.	348 cc.	495 cc.	1.110 gr.	85 %
Propylique	833	266	379	951	93
Isopropylique	»	»	»	970	95
Butylique	675	226	306	897	97
Isobutylique	»	»	»	870	94
Amylique	568	182	258	790	92
Isoamylique.....	»	»	»	806	94

Remarque :

N'ayant pu me procurer d'alcool amylique normal, j'ai dû en préparer par la méthode classique de Grignard à partir du bromure de butyle magnésium.

Dans une première série d'essais, le trioxyméthylène préalablement desséché était ajouté d'un seul coup et en grand excès (45, 46) dans le réactif de Grignard. Quelles que soient les précautions prises pour le séchage (vide, chauffage, anhydride phosphorique), le rendement était déplorable. En augmentant la durée du chauffage ou la quantité de trioxyméthylène, on obtenait de notables quantités d'acétal sans augmenter bien au contraire le rendement en alcool.

Finalement, j'ai fait agir l'aldéhyde formique gazeux sur le bromure de butylmagnésium. Le formol gazeux obtenu par dépo-

lymérisation du trioxyméthylène sous l'action de la chaleur, se repolymérise facilement à froid à une certaine concentration. On l'a donc dilué dans l'azote, suivant les indications de Brochet (47). On empêche ainsi la repolymérisation et, par suite, l'obstruction des conduits. Pour éviter la formation d'une trop grande quantité d'acétal, la disparition du bromure de butylmagnésium libre est indiquée par la réaction colorée de H. Gilman et F. Schultze (48) qu'on effectue tous les quarts d'heure. On arrête le courant de formol dès que cette réaction devient négative.

Le mode opératoire finalement employé est le suivant :

On monte un ballon de trois litres, à large col et bitubulé, avec un agitateur central à joint à mercure, une ampoule à brome et un réfrigérant ascendant auquel on adapte un tube à chlorure de calcium.

On prépare le bromure de butylmagnésium à partir de :

24 gr. de magnésium en tournures,
137 gr. de bromure de butyle (1 molécule),
500 cc. d'éther.

On maintient la température vers 20° et en trois heures tout le bromure de butyle est ajouté. On chauffe une demi-heure à l'ébullition tout en agitant.

L'ampoule à brome est alors remplacée par un tube en T, dont la branche transversale disposée verticalement, pénètre dans le ballon et arrive à la surface de l'éther. A l'extrémité opposée de cette même branche, qui est à l'extérieur du ballon, est adapté un bouchon traversé à frottement doux par un fil métallique de gros diamètre dont une extrémité est contournée de façon à former une sorte de piston. Par un simple mouvement de va-et-vient, on peut ainsi déboucher en cours d'opération l'orifice du tube à dégagement.

La branche médiane du T (qui est placée horizontalement) est assez courte, 10 centimètres ; elle s'engage dans un ballon de 250 cc. contenant 40 gr. de trioxyméthylène séché dans le vide et sur l'anhydride phosphorique. Sur la partie sphérique de ce ballon, est soudé un tube de verre pénétrant à l'intérieur et servant à amener un courant d'azote bien sec. Le ballon est chauffé au bain

d'huile à 160°-180°, d'autre part, le col et la branche horizontale du tube en T sont soigneusement calorifugés. Avec cet appareillage, on arrive ainsi sans trop de difficultés à obtenir une dépolymérisation régulière et sans obstruction des tubes. La réaction est conduite de façon à durer deux heures environ. L'agitation doit être assez énergique et continue. Il faut éviter l'emballement (par suite de la température élevée des vapeurs de formol), par des affusions d'eau glacée.

Au bout d'une heure, on vérifie la présence de réactif de Grignard par la réaction de Gilman et Schultze : on prélève un demi-centimètre cube du mélange réactionnel qu'on introduit dans un tube à essais, on y ajoute 1/2 cc. de solution benzénique à 1 % de cétone de Michler ; le produit de la réaction est ensuite hydrolysé par 1 cc. d'eau qu'on introduit lentement. L'addition de quelques gouttes d'une solution acétique d'iode à 0,2 % fait apparaître une coloration bleu verdâtre indiquant la présence de réactif de Grignard libre.

Dès que la réaction est négative, on arrête le courant de formol. On laisse refroidir, puis on décompose le mélange réactionnel en introduisant d'un seul coup dans le ballon 300 gr. de glace pilée. On agite puis, lorsque la décomposition est terminée, on ajoute 500 cc. d'acide sulfurique à 20 % bien refroidi. On agite jusqu'à dissolution complète de la magnésie. On décante, on épuise à l'éther et on sèche comme il convient. Un essai permet d'obtenir 58 à 65 gr. d'alcool amylique, soit 65 à 73 % de rendement.

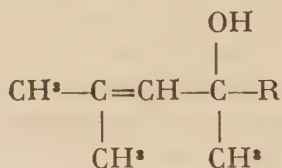
Remarque :

Par suite du dégagement de formol, l'appareil doit être monté sous une hotte, sinon on adapte à l'extrémité libre du réfrigérant un tube descendant muni d'un tube de sûreté dont l'extrémité s'ouvre à un centimètre d'une solution d'ammoniaque contenue dans une grande fiole conique.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES ALCOOLS ÉTHYLÉNIQUES TERTIAIRES DÉRIVÉS DE L'OXYDE DE MÉSITYLE

L'oxyde de mésityle traité par les magnésiens doit donner, ainsi que la théorie le fait prévoir, une série d'alcools tertiaires répondant à la formule générale :



Seul le premier terme, le diméthyl-2.4 pentène-2 ol-4 avait été préparé par Fellenberg (49). Pour obtenir les homologues supérieurs, j'ai fait réagir les bromures d'éthylmagnésium, de n-propylmagnésium, de n-butylmagnésium, de n-amylmagnésium. La condensation de l'organomagnésium et de l'oxyde de mésityle se fait normalement ; cependant il est difficile d'obtenir l'alcool correspondant. Lors de mes premiers essais, il m'était impossible d'isoler l'alcool pur et même d'avoir la moindre idée de l'emplacement probable du palier de distillation. Peu à peu, j'ai pu mettre en évidence les facteurs qui conditionnent la décomposition ; mais l'explication des difficultés rencontrées n'a été possible qu'après avoir constaté la formation du peroxyde, et avoir étudié ses conditions de formation et son action sur l'alcool.

Ainsi qu'il est normal, l'alcool tertiaire se déshydrate facilement et cette deshydratation est catalysée par des traces d'iode ; aussi ne doit-on, ni amorcer par l'iode la formation de l'alcoyl-magnésien, ni même utiliser d'iodures d'alcoyles, sans quoi l'alcool se déshydrate pendant la distillation.

L'oxyde de mésityle étant éminemment entraînable et d'une séparation ultérieure assez délicate, il est bon de ne pas en employer en excès ; mais de calculer aussi exactement que possible la quantité à ajouter après dosage, par la méthode de Job et Reich, du magnésien formé.

La moindre trace d'acidité provoquant lors de la distillation la déshydratation de l'alcool, le produit de condensation du magnésien avec l'oxyde de mésityle ne doit pas être décomposé par de l'acide dilué, mais par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. Le fait de sécher les solutions étherées sur du chlorure de calcium suffit à provoquer une déshydratation ultérieure ; par contre, l'alcool est en quelque sorte stabilisé quand on le distille sur un peu de baryte caustique.

Un chauffage, même modéré, mais un peu prolongé, provoque la déshydratation ; aussi, l'éther ayant servi à la préparation du magnésien, doit-il être chassé dans le vide.

Nous verrons plus loin que le diène résultant de la déshydratation de l'alcool forme très rapidement avec l'oxygène atmosphérique un peroxyde, et que ce peroxyde facilite la déshydratation. Lors de la distillation, on ne peut empêcher la formation de petites quantités de carbure qui, sous l'influence de la lumière et de la température, se transforme en peroxyde en fixant l'oxygène de l'air amené par le tube capillaire de rentrée d'air. Les traces de peroxyde ainsi formées sont suffisantes pour provoquer la déshydratation de l'alcool. Il en résulte qu'il est nécessaire d'opérer à l'abri de la lumière et sous pression réduite, dans une atmosphère d'azote.

Ces considérations m'ont fait modifier le mode opératoire au fur et à mesure qu'une cause de décomposition était mise en évidence.

Finalement, les alcools étaient préparés de la façon suivante : dans un ballon de trois litres, à large col et bitubulé, on introduit 23,5 gr. de magnésium (fraîchement tourné, puis séché vingt minutes

à l'étuve à 105°), puis 750 cc. d'éther anhydre mesurés à l'éprouvette.

La tubulure centrale du ballon, munie d'un joint à mercure, permet le passage de la tige d'un agitateur. Une tubulure latérale est reliée à un réfrigérant ascendant par l'intermédiaire d'une allonge. A l'autre tubulure est adapté soit un tube à brome (dans le cas d'un bromure liquide ou d'oxyde de mésityle), soit un tube à dégagement recourbé, allant jusqu'au fond du ballon (dans le cas du bromure de méthyle). L'agitateur le plus pratique est constitué par un cadre vertical en verre auquel on imprime une légère déformation hélicoïdale.

L'appareil étant monté, on le purge d'air en y faisant passer pendant dix minutes un courant d'azote préalablement desséché par passage dans un flacon laveur à acide sulfurique, puis à travers deux éprouvettes à ponce sulfurique et une à potasse solide.

On prépare ensuite le magnésien comme à l'ordinaire sans amorcer la réaction par l'iode. On s'en dispense fort bien, même pour les bromures de butyle et d'amyle, en portant l'éther à l'ébullition avant l'addition du bromure ; le départ est immédiat.

L'opération étant terminée, on porte à l'ébullition pendant trente minutes, tout en continuant l'agitation.

Dosage du magnésien formé.

Afin de ne pas employer un trop grand excès d'oxyde de mésityle, difficile à séparer de l'alcool ou du carbure par distillation, le magnésium formé est dosé par la méthode de Job et Reich (50).

Dans une fiole conique de 250 cc. bouchée émeri et remplie d'azote, on introduit 20 cc. d'une solution benzénique d'iode à 5 % environ, préparée avec du benzène rigoureusement sec et préalablement dosée à l'aide d'une solution d'hyposulfite N/10. On ajoute 2 cc. de la solution éthérée de la combinaison organomagnésienne qu'on prélève dans le ballon à l'aide d'une pipette de 2 cc. à un trait et qu'on vide rapidement dans la fiole conique en tenant la pointe très près de la solution benzénique afin d'éviter l'oxydation du magnésien. On agite la fiole, on hydrolyse par l'acide acétique à 25 %, puis on titre l'excès de l'iode par l'hyposulfite de sodium.

Ce dosage n'offre aucune difficulté, la seule précaution spéciale à prendre, consiste à toujours utiliser la même pipette pour mesurer la solution benzénique d'iode pour l'étalonnage et les essais ; les pipettes étant graduées pour l'eau et non pas pour le benzène. Ayant déterminé la quantité de magnésien formée, on calcule la quantité d'oxyde de mésityle nécessaire et on en pèse une quantité égale diminuée de 5 %.

L'oxyde de mésityle est introduit peu à peu dans le magnésien en prenant les précautions habituelles afin d'éviter un emballement de la réaction. Il faut compter une heure trente pour introduire 100 gr. d'oxyde de mésityle. Après avoir terminé l'addition de l'oxyde de mésityle, on chauffe un quart d'heure à l'ébullition.

Remarque.

On ne peut suivre la marche de la condensation par la réaction de Gilman et Schultze (p. 35). On constate, en effet, que la coloration ne se produit plus lorsqu'on a employé 60 % de l'oxyde de mésityle théoriquement nécessaire d'après le dosage, alors que la condensation continue manifestement avec un dégagement très net de chaleur. On peut supposer que l'iode utilisé dans la réaction se fixe sur le composé éthylénique formé, plutôt que sur la leucobase indicatrice résultant de la condensation de la cétone de Michler et du bromure d'alcoylmagnésium.

Décomposition du magnésien.

Lors de mes premiers essais, le complexe magnésien obtenu était décomposé par la glace pilée avec dissolution, par l'acide chlorhydrique, de la magnésie formée. J'ai remarqué que l'alcool obtenu par cette méthode se déshydratait à l'ébullition avec une grande facilité, sous l'influence des traces d'acide qu'il contenait, aussi ai-je été amené à dissoudre la magnésie dans une solution de chlorure d'ammonium. Cette méthode, dite de Klages, est souvent citée dans les ouvrages, mais sans aucun détail opératoire précis et sous des références diverses (51, 52, 53). Quelquefois on conseille même d'ajouter de l'ammoniaque à la solution de chlorure d'ammonium pour dissoudre la magnésie, alors qu'il est manifeste que cette addition gêne la dissolution de la magnésie dans la solution

de chlorure d'ammonium, en accord avec la loi d'action des masses.

En fait, Klages a utilisé (54) une solution aqueuse de chlorure d'ammonium pour préparer le méthyl-2- Δ_{6-8-9} -menthadiénol-2 (2 méthylcarvéol). Il obtient, dit-il, la dissolution du magnésien et de la magnésie mais ne donne aucun renseignement sur les concentrations utilisées. Le mode opératoire suivant que j'ai mis au point donne de très bons résultats :

Une terrine, contenant de l'eau et de la glace pilée, est placée sous le ballon à réaction de façon que la partie contenant le magnésien soit plongée dans le mélange réfrigérant. On fait tourner l'agitateur assez lentement afin d'éviter la formation d'une mousse fort ennuyeuse parce que très persistante. Après une demi-heure environ, temps nécessaire pour que le contenu du ballon soit amené à 0°, on verse dans le ballon, par une tubulure latérale et en s'aidant d'un entonnoir, un mélange homogène de 150 gr. de neige et 150 gr. de chlorure d'ammonium pulvérisé. Cette addition se fait en un quart d'heure en agitant lentement.

Pendant l'introduction du mélange, le contenu du ballon blanchit, devient opaque, laiteux, puis, vers la fin, une couche éthérée transparente se sépare, tandis que se dépose un magma blanc d'apparence cristalline.

L'agitation est continuée une demi-heure après la fin de l'addition. On laisse déposer quelques heures. On décante très facilement l'éther par simple inclinaison du ballon. La solution éthérée filtrée est mise à sécher.

Remarque.

On peut se demander si le magma cristallin que contient le ballon ne retient pas de notables quantités d'éther et d'alcool.

Afin de résoudre cette question, j'ai essayé de solubiliser le sel de magnésium obtenu sans toutefois me placer en milieu acide pour ne pas détruire l'alcool. Il est à noter que le magma est bien cristallisé et sec d'apparence, bien qu'on ait ajouté 150 gr. d'eau sous forme de neige. Cette masse cristalline ne peut être mise en dissolution dans l'eau, car elle y forme une masse gélatineuse impossible à filtrer et, si on essaye de l'épuiser telle quelle par l'éther, on obtient une masse homogène de laquelle l'éther ne se sépare plus.

Des essais m'ayant montré que la magnésie peut être dissoute dans un milieu de pH approximativement égal à 8,4, j'ai ajouté peu à peu de l'acide chlorhydrique, de façon que le pH de la solution ne soit jamais inférieur à 8,4. On arrive ainsi à obtenir une solution alcaline parfaitement limpide qu'on a pu épuiser à l'éther sans en retirer de notables quantités d'alcool, ce qui prouve l'inutilité de cette opération.

Distillation de l'alcool.

La solution étherée de l'alcool est convenablement séchée sur le sulfate de sodium. L'éther est ensuite chassé vers 20°-25° en s'aidant du vide, afin de ne pas chauffer trop longtemps l'alcool. Les dernières portions d'éther sont chassées à la température ordinaire sous le vide d'une trompe à eau.

La distillation de l'alcool devant s'effectuer dans le vide, à l'abri de l'oxygène de l'air, je me suis servi de l'ensemble représenté par la figure III.

Cet ensemble se compose essentiellement d'un gazomètre de Regnault A rempli d'azote et permettant d'obtenir un débit régulier de ce gaz. Un flacon laveur B avec tube de sûreté permet d'apprécier la vitesse du dégagement. L'extrémité du tube de sûreté plonge dans du mercure afin de contrebalancer la pression d'eau du gazomètre, tandis que l'extrémité du tube laveur plonge dans l'eau. On peut ainsi se rendre compte de la pression du gaz et de la vitesse du débit. Le robinet R¹, à trois voies, permet de diriger l'azote, soit vers le ballon C, soit vers le séparateur.

C, est un ballon bi-tubulé dont la tubulure latérale est inclinée de telle façon que son axe coupe celui de la tubulure principale au contact de la paroi du ballon. Cette disposition permet d'introduire par la tubulure latérale un tube capillaire, convenablement dirigé, permettant de distiller jusqu'aux dernières portions sans arrêt dans la rentrée de gaz. Une série de ces ballons de 25 à 500 cc. a été établie.

D, bain d'huile.

E, rectificateur du type Robert à empilage de tubes de verre et avec double enveloppe dans laquelle règne le vide cathodique. Au cours de ce travail, j'ai utilisé des colonnes de ce type spécia-

lement construites et dont les empilages étaient respectivement 10, 20, 40, 50 centimètres. La partie du rectificateur située en dehors de la double enveloppe est calorifugée avec du coton.

F, réfrigérant.

G, séparateur de Bertrand. Il se compose d'un cylindre renflé à sa partie inférieure et muni d'un robinet H communiquant avec une ampoule à trois robinets I, J, K. Le robinet I est en communication avec la canalisation d'amenée de l'azote par l'intermédiaire de R₂.

Le robinet J est en communication avec une série d'appareils non représentés :

1° Deux flacons laveurs à huile destinés à arrêter les vapeurs susceptibles de souiller l'huile de la pompe ;

2° Un régulateur de vide à mercure ;

3° Un manomètre ;

4° Une puissante pompe à huile Gaiffe-Gallot.

Toutes les parties dans lesquelles circuleront ou séjourneront les liquides et les vapeurs, c'est-à-dire la colonne Robert, le réfrigérant, le séparateur de Bertrand, sont soigneusement enveloppées de papier gommé noir, de façon à empêcher, autant que possible, l'action de la lumière. Le bain d'huile D est surmonté d'un couvercle conique en amiante qui protège assez bien le ballon jusqu'au bouchon.

Remarque.

Le tube de sûreté L est inutilisé pour la distillation des alcools. Il a été représenté sur le schéma pour faciliter la description ultérieure de la déshydratation effectuée dans le même appareil.

Marche d'une distillation.

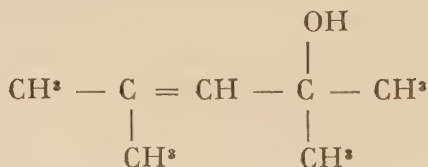
L'étanchéité de l'appareil ayant été vérifiée, les robinets R₁, I et K sont fermés. On fait un vide aussi poussé que possible. On ferme alors J, puis on ouvre I ; R₂ est mis en position 1 et R₁ en position 3, de façon à remplir l'appareil d'azote. On règle l'ouver-

ture des robinets d'après la pression dans le flacon B. L'appareil étant rempli d'azote, on ferme les robinets R_1 et I et on fait le vide à nouveau. On effectue ainsi quatre purges successives. On peut admettre alors que l'appareil est rempli d'azote. Finalement on place R_1 en position 2 et on ouvre I, R_2 restant en 1. On débouche alors la tubulure latérale du ballon C de façon que l'appareil soit traversé par un courant d'azote par R_1 , R_2 , I, F, E, C, interdisant toute rentrée d'air tandis qu'on introduit le liquide à distiller par la tubulure latérale en s'aidant d'un entonnoir coudé.

On place le tube capillaire, R_1 est mis en position 1, I est fermé et, on commence la distillation en opérant comme à l'ordinaire, mais en remplissant d'azote l'ampoule du séparateur au moment de la vidange de chaque fraction.

ALCOOLS ÉTHYLÉNIQUES OBTENUS

1° Diméthyl-2.4 pentène-2 ol-4 ($C^7H^{14}O$)



Cet alcool a été préparé pour la première fois par Fellenberg (49). Il se présente sous forme d'un liquide incolore un peu visqueux, possédant une odeur aromatique puissante et agréable.

Selon Fellenberg ses constantes physiques sont les suivantes :

$$\text{Eb}_{14} = 46^\circ \quad n_D^{22,5} = 1.44003 \quad d_D^{22,5} = 0,8397$$

Les constantes physiques que j'ai déterminées (29) diffèrent assez peu de celles de l'auteur.

$$n_D^{7,8} = 1.4471 \quad n_D^{15} = 1.4439 \quad n_D^{26} = 1.4387$$

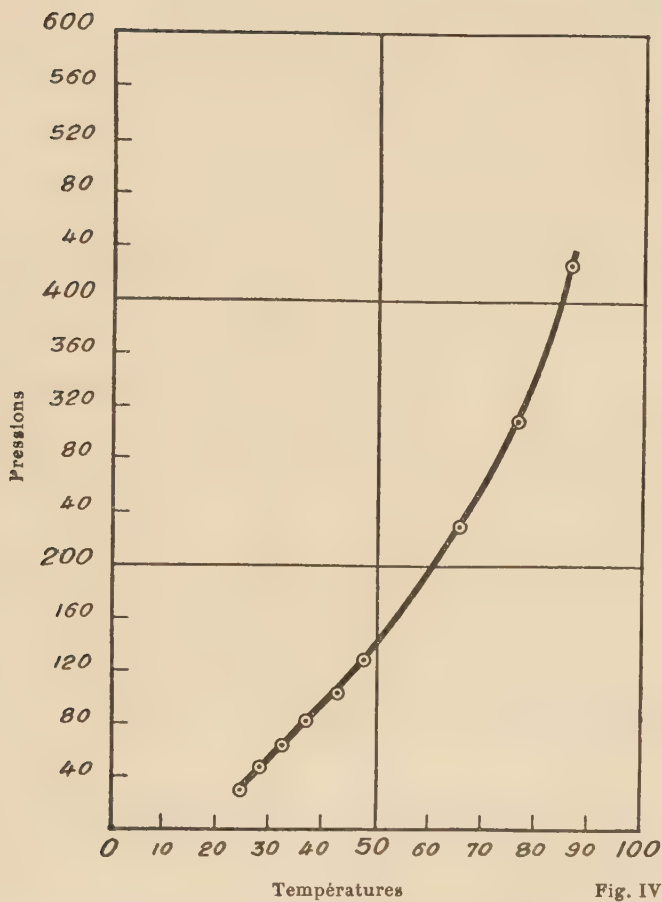
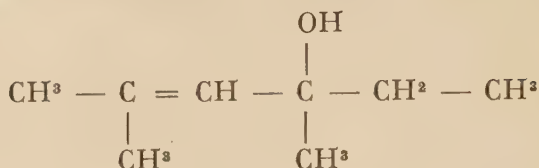


Fig. IV

Tensions de vapeur

Températures	Pressions
85°9	430,4 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$
76°3	313,7
65°	234,3
47°8	131,5
42°6	106,8
36°8	83
31°9	67
28°3	50,8
24°8	31,6

2° Diméthyl-2.4 hexène-2 ol-4 (C⁸H¹⁶O)



Liquide incolore, possédant une odeur agréable de menthe un peu camphrée.

$$\text{Eb}_{3-4} = 48-50^{\circ}$$

$$d_0 = 0,8747$$

$$d_4^{17,2} = 0,8600$$

$$n_D^{17,2} = 1.4460$$

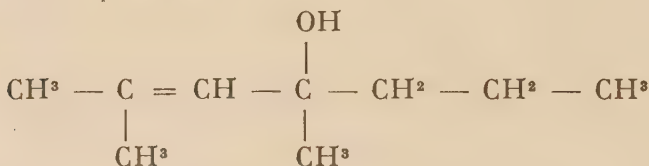
$$\text{R.M}_D \text{ trouvée} = 39,73 ; \quad \text{R.M}_D \text{ calculée} = 40,20$$

Analyse :

Calculé pour C⁸H¹⁶O : P.M. = 128 ; C % = 75 ; H % = 12,5

Trouvé : P.M. = 126 ; C % = 74.92 ; H % = 12,86

3° Diméthyl-2.4 heptène-2 ol-4 (C⁹H¹⁸O)



Liquide huileux incolore à odeur d'anis et de menthe.

$$\text{Eb}_{5-6} = 66-68^{\circ}$$

$$d_0 = 0,8641$$

$$d_4^{16,6} = 0,8508$$

$$n_D^{16,6} = 1.4500$$

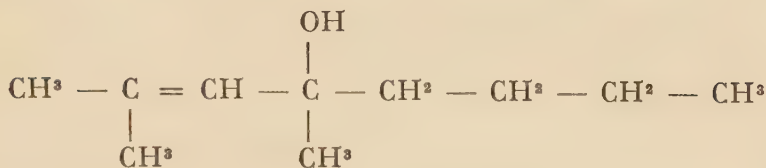
$$\text{R.M}_D \text{ trouvée} = 44,89 ; \quad \text{R.M}_D \text{ calculée} = 44,82$$

Analyse :

Calculé pour C⁹H¹⁸O : P.M. = 142 ; C % = 76,05 ; H % = 12,67

Trouvé : P.M. = 141 ; C % = 76,02 ; H % = 12,85

4° Diméthyl-2.4 octène-2 ol-4 (C¹⁰H²⁰O)



Liquide huileux, incolore, d'odeur anisée.

$$\text{Eb}_{3,5,4} = 78,5-80,5$$

$$d_0 = 0,8603$$

$$d_{4,2}^{19} = 0,8447$$

$$n_D^{19,2} = 1,4507$$

$$\text{R.M}_D \text{ trouvée} = 49,74 ;$$

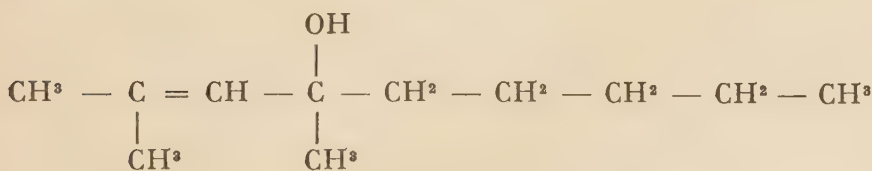
$$\text{R.M}_D \text{ calculée} = 49,43$$

Analyse :

Calculé pour C¹⁰H²⁰O : P.M = 156 ; C % = 76,92 ; H % = 12,82

Trouvé : P.M = 155-157 ; C % = 77,08 ; H % = 13,17

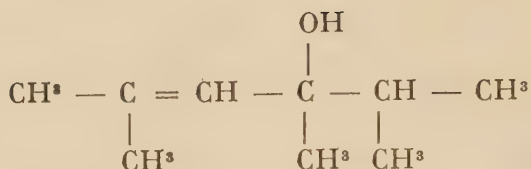
5° Diméthyl-2.4 nonène-2 ol-4 (C¹¹H²²O)



n'a pu être sûrement isolé, sa décomposition ne pouvant être complètement évitée.

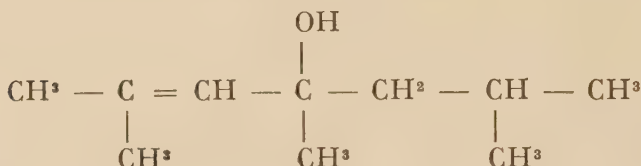
Le point d'ébullition est approximativement 95-100°s/2-3^m/m.

6° Triméthyl-2.4.5 hexène-2 ol-4

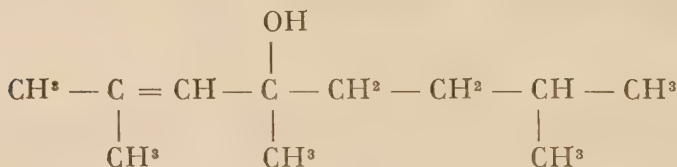


ne peut être isolé à l'état pur, il semble devoir distiller un mélange d'isomères vers 49°s/2 m/m. Ces isomères se déshydratent au cours de la distillation et on ne peut les séparer des carbures.

7° Triméthyl-2.4.6 heptène-2 ol-4



8° Triméthyl-2.4.7 octène-2 ol-4



Ces deux derniers alcools sont encore plus instables que le précédent et quelles que soient les précautions prises, il est impossible de les isoler. La température et l'indice de réfraction marquent un palier pendant quelques minutes puis, il se produit une baisse brusque suivie d'une remontée et le phénomène se reproduit avec une périodicité presque régulière.

PROPRIÉTÉS SPÉCIALES

DES ALCOOLS ÉTHYLÉNIQUES PRÉPARÉS

Préparation des Phényluréthanes.

Par action de l'isocyanate de phényle sur l'alcool en proportions équimoléculaires, on obtient en quelques heures, à froid, de belles aiguilles.

Après recristallisation dans l'alcool éthylique, ces aiguilles fondent, quel que soit l'alcool tertiaire utilisé, entre 235 et 240°. Plusieurs purifications fixent le point de fusion à 235° qui est celui de la diphénylurée. L'identification est contrôlée par un dosage d'azote : Trouvé N % = 13,28, calculé pour $C^{13}H^{12}N^2O$: 13,20 %.

On ne peut donc obtenir de phényluréthanes avec les alcools considérés, ceux-ci étant déshydratés, même à froid, par l'isocyanate de phényle qui forme de la diphénylurée.

Instabilité des alcools.

Les homologues supérieurs de l'alcool de Fellenberg sont caractérisés par une grande tendance à la déshydratation avec formation du diène correspondant. Ceci a déjà été signalé pour le premier terme par Grignard (55) qui a montré que même par distillation sous pression réduite, l'alcool de Fellenberg se déshydratait en donnant le diméthyl-2.4 pentadiène-2.4. J'ai pu établir que cette déshydratation était soumise à l'influence de plusieurs facteurs :

a) Influence de l'acidité.

La tendance à la déshydratation est augmentée par la présence d'ions H. Par exemple : un échantillon de 200 gr. d'alcool de Fellenberg ($Eb_{14} = 46^\circ$) est divisé en deux portions égales A et B.

La portion A, distillée après avoir été portée une demi-heure à l'ébullition dans une atmosphère d'azote et à l'obscurité, donne les fractions suivantes :

	$\text{Eb}_{14} < 45^{\circ}$	5 %	$n_D^{21,5} = 1.4413$
	$45^{\circ} < \text{Eb}_{14} < 47^{\circ}$	93 %	$n_D^{21,5} = 1.4415$
	$\text{Eb}_{14} > 47^{\circ}$	1 %	$n_D^{21,5} = 1.4468$
	Résidu	0,5 %	$n_D^{21,5} = 1.4501$
	Pertes par différence	0,5 %	

La portion B est additionnée d'une goutte d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 1 %, puis maintenue à l'ébullition une demi-heure dans les mêmes conditions et en utilisant le même appareillage que pour le traitement de la portion A ; le réglage du chauffage étant en particulier rigoureusement identique. Après le chauffage, on obtient par distillation de la portion B :

	$\text{Eb}_{14} < 45^{\circ}$	16 %	$n_D^{21,5} = 1.4411$
	$45^{\circ} < \text{Eb}_{14} < 47^{\circ}$	72,5 %	$n_D^{21,5} = 1.4414$
	$\text{Eb}_{14} > 47^{\circ}$	4 %	$n_D^{21,5} = 1.4470$
	Résidu	2,5 %	$n_D^{21,5} = 1.4540$
	Pertes par différence	5 %	

On remarque, lors de la distillation, un notable passage de produits non condensés dans les laveurs à huile, on peut donc admettre que la fraction dont le point d'ébullition est inférieur à 45° , et qui, selon l'indice, est constitué par une forte proportion de carbure est de $16 + 5$ soit 21 %, c'est-à-dire quatre fois plus forte en présence de traces d'acide sulfurique que dans le premier essai.

Il y a lieu de remarquer d'autre part, que les résidus de la distillation sont principalement constitués par du dimère qui se forme plus vite en présence d'acide sulfurique que sous la seule influence de la chaleur.

b) *Influence du temps.*

L'alcool pur se conserve sans modification à l'abri de la lumière dans un flacon plein et convenablement bouché. Après six mois on ne remarque aucune variation, ni de l'indice, ni de la température d'ébullition. Par contre, dans un flacon incomplètement rempli, l'indice de réfraction varie assez peu, mais l'alcool devient fort instable ; on a l'impression, lors de la distillation, que le point d'ébullition a diminué de 2 à 3° sous 10 millimètres, alors qu'en fait, cette diminution est due à la présence dans le distillat d'un peu de carbure qui se forme d'une façon permanente au cours de l'opération.

c) *Influence de l'alcoolate de baryte.*

Au cours d'essais de déshydratation, j'ai constaté qu'en présence de baryte anhydre, il semblait y avoir stabilisation de l'alcool et qu'en particulier, en utilisant 5 % de baryte anhydre, l'alcool pouvait être porté à l'ébullition pendant plus d'une heure sous 14 millimètres sans déshydratation.

Il ne semble pas qu'on puisse expliquer cette action de la baryte par une simple neutralisation des traces acides qui favorisent la déshydratation, car la soude a une action nettement moins marquée.

d) *Influence de l'air et de l'oxygène.*

Mon attention ayant été attirée par la facile décomposition des alcools conservés en flacons incomplètement remplis, j'ai été amené à étudier l'action de l'oxygène et à constater que par ébullition à l'air, l'alcool se déshydrate plus rapidement qu'à l'abri de l'oxygène. En particulier, au cours d'une distillation sous pression réduite, la rentrée d'air par le tube capillaire suffit pour augmenter très notablement la vitesse de déshydratation.

L'explication de ce phénomène n'a pu être trouvée qu'ultérieurement par la mise en évidence de la formation de peroxyde, par action de l'oxygène sur les carbures diéthyléniques. Le peroxyde a une influence marquée sur la déshydratation de l'alcool.

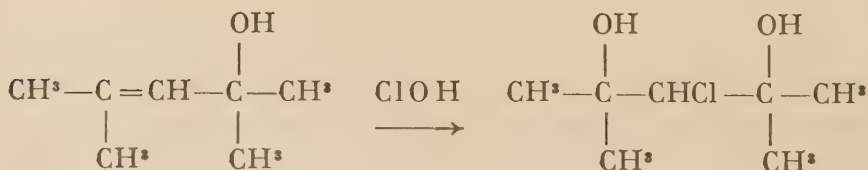
De l'alcool de Fellenberg additionné de 1 % du peroxyde correspondant, puis porté une demi-heure à l'ébullition sous 14 millimètres, est au bout de ce temps déshydraté dans la proportion de 50 %.

Je n'ai pu mettre en évidence le processus de cette déshydratation. On peut supposer que le peroxyde se décompose en donnant naissance à des acides organiques et que ceux-ci agissent comme le fait la solution diluée d'acide sulfurique.

Il est à noter que les influences du temps, de l'oxygène, de la baryte et du peroxyde sur les échantillons d'alcools, en modifiant légèrement leur point d'ébullition et leur indice, m'ont fait longtemps supposer que j'étais en présence d'un phénomène de transposition moléculaire influencé par le temps, la température, l'alcalinité. Ce n'est que peu à peu que j'ai pu mettre en évidence l'influence primordiale de l'oxygène par l'intermédiaire du peroxyde.

Préparation des chlorhydrines.

Par action de l'acide hypochloreux sur les alcools du type du diméthyl-2.4 pentène-2 ol-4, on devrait obtenir des chlorhydrines :



Pastureau et Bernard (57), ayant préparé par cette méthode un produit cristallisé différent de la chlorhydrine normale, qu'ils avaient obtenue par action de la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle sur le bromure de méthylmagnésium, j'ai repris leurs essais.

Préparation d'une solution aqueuse d'acide hypochloreux.

La méthode de Bayer, Lauch, Bamberger (58) permet d'obtenir facilement une solution aqueuse relativement concentrée d'acide hypochloreux. J'ai constaté que pour obtenir le meilleur rendement, il y avait lieu d'agiter continuellement la suspension de chlorure de chaux dans l'eau, en utilisant un récipient cylindrique à demi-rempli tournant sur lui-même autour d'un axe horizontal à raison de 120 à 150 tours-minute, pendant seize à dix-huit heures ; passé ce temps de contact, la richesse de la solution en hypochlorite de chaux n'augmente plus. On ajoute alors 50 gr. d'acide borique par litre, on agite énergiquement à une température ne dépassant pas 10° et on obtient une solution titrant 28-30 gr. d'acide hypochloreux par litre.

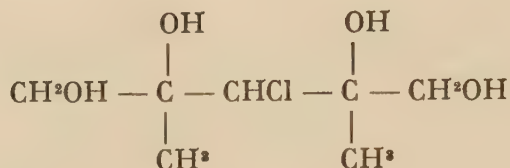
La solution d'hypochlorite de chaux peut être conservée vingt-quatre heures avant d'être traitée par l'acide borique sans perdre plus de 25 % de son titre. Au contraire, la solution d'acide hypochloreux doit être utilisée aussitôt après sa préparation, son titre diminuant très vite. On peut éliminer le borate de calcium en suspension, par filtration sur un büchner recouvert d'une toile sans diminuer sensiblement le titre de la solution.

Condensation de l'acide hypochloreux et du diméthylpenténol.

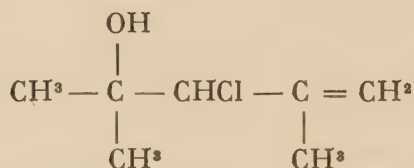
La réaction se fait sans difficulté. La solution d'acide hypochloreux et l'alcool éthylnique sont utilisés en quantités équimoléculaires. Le mélange est placé dans un flacon qu'on agite mécaniquement. On extrait à l'éther après salage. Trois épaissements sont nécessaires. Après séchage, l'éther abandonne par évaporation d'abondants cristaux qu'on sépare et qu'on recristallise dans le benzène.

On obtient finalement des cristaux blancs insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène. $F = 132^\circ$. L'analyse conduit à la formule $C^7H^{15}O^4Cl$. L'étude de ce produit faite à

la même époque par M^{lle} Veiler (60) la conduisit à adopter la formule suivante :

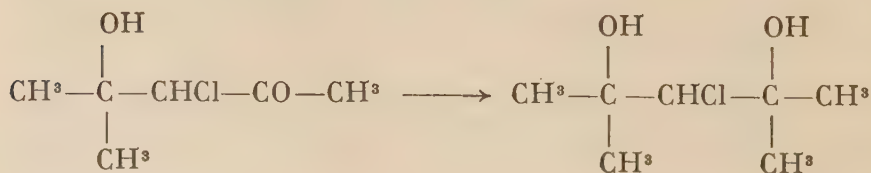


A côté de ce produit bien cristallisé et facile à isoler à l'état pur, on trouve un produit liquide résultant de la déshydratation partielle de la chlorhydrine de la tétraméthylglycérine



J'ai essayé en vain d'obtenir par cette méthode la chlorhydrine normale en faisant varier les conditions de réaction.

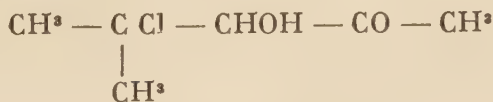
Pastureau et Bernard (59) ayant pu isoler la chlorhydrine cherchée, par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle, je suis revenu à cette méthode.



Préparation de la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle.

La solution d'acide hypochloreux obtenue comme il a été dit, est filtrée, puis titrée. Dans un flacon de huit litres, on introduit quatre litres de la solution hypochloreuse, puis lentement, en s'aidant d'un tube à brome, une quantité équimoléculaire d'oxyde de mésityle. La température monte vers 40°-50°. L'addition d'oxyde de mésityle étant terminée, on place le flacon sur la machine à agiter et on agite cinq heures ; on ajoute alors dans le flacon du chlorure de sodium en quantité théoriquement nécessaire (diminuée de 1 %) pour saturer la solution. On agite encore deux heures ; le sel est alors complètement dissous. On épuise quatre fois à l'éther. Au cours des épuisements on obtient souvent une mousse très stable mais dont on peut se débarrasser facilement en faisant un vide léger dans le décanteur. La solution étherée est séchée sur le sulfate de sodium. On chasse l'éther puis on distille le résidu sous 10 millimètres de pression.

Les produits de tête $25 < E_b < 30^\circ$ (42 %) sont composés d'oxyde de mésityle n'ayant pas réagi. Vers 73° passe une chlorhydrine isomère de la chlorhydrine désirée (12 %), selon Bader (61) cette chlorhydrine a la formule

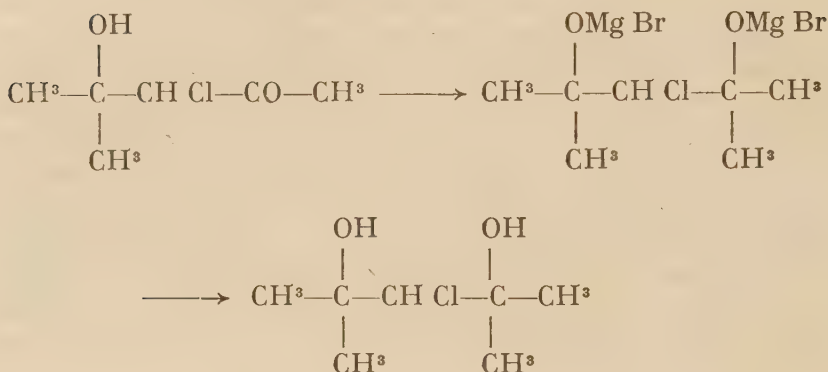


Vers 80°-81° on obtient la chlorhydrine normale. Le rendement obtenu n'a jamais dépassé 36 %.

Après rectification on obtient un liquide huileux incolore, d'odeur camphrée et piquante, $E_{b_{10}} = 81^\circ$. La chlorhydrine se colore très rapidement sous l'influence de la lumière et du temps et on ne peut la conserver même en flacon jaune.

Action des organo-magnésiens sur la chlorhydrine de l'oxyde de mésityle.

a) *Action du bromure de méthylmagnésium.*



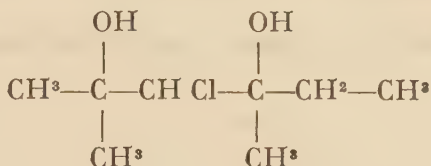
Dans le magnésien préparé comme à l'ordinaire et refroidi à 0°, on introduit lentement la chlorhydrine (75 gr.) diluée dans son poids d'éther. La réaction s'effectue très énergiquement. On abandonne douze heures, puis on décompose par la glace et l'acide chlorhydrique (130 gr. acide à 23° Bé). On épuise à l'éther, on neutralise au carbonate de sodium et on sèche sur le chlorure de calcium. Après avoir chassé l'éther sous un léger vide, il reste un résidu foncé qu'on place dans un dessiccateur à vide.

Au bout de deux jours des cristaux apparaissent. Après deux recrystallisations successives dans l'éther, on obtient 12 à 15 gr. de chlorhydrine de tétraméthylglycérine qui se présente sous forme de beaux cristaux brillants et incolores. F = 60° (57).

On peut se débarrasser des impuretés d'une façon un peu différente. Le résidu noirâtre, obtenu après avoir chassé l'éther, est traité par l'eau bouillante. On filtre, on épuise à l'éther. La solution étherée est, après séchage, abandonnée à l'évaporation. Le rendement est à peu près le même que pour la première méthode.

b) *Action du bromure d'éthylmagnésium.*

En opérant comme précédemment, on obtient un produit huileux passant à 115° sous 9 mm (105-110°, 5 mm selon Pastureau). Après traitement par l'eau chaude et épuisement à l'éther, on obtient des cristaux blancs (F. 35-37) de chlorhydrine de l'éthyltriméthylglycérine ou diméthyl-2.4 chloro-3 hexanediol-2.4 (62).



c) *Action du bromure de propylmagnésium.*

Des essais de cristallisations fractionnées de la masse refroidie par la neige carbonique et l'acétone n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Des cristaux ont pu être isolés, mais trop instables, ils n'ont pu être convenablement purifiés.

d) *Action des bromures de butyl et d'amylmagnésium.*

La réaction de condensation se fait normalement mais on obtient des chlorhydrines huileuses, très colorées et fort instables. Ces produits résistent moins bien que les premiers termes aux rectifications et ils donnent naissance par décomposition à des cétones chlorées fortement agressives rendant leur étude très pénible.

La détermination de la composition centésimale effectuée sur le cœur des produits de distillation est satisfaisante, mais l'absence de palier net et l'apparence du produit qui semble en surfusion ne permettent pas de considérer la question comme résolue.

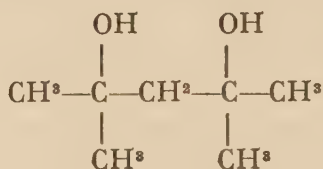
Plusieurs auteurs (56, 61, 63) ont repris cette étude et ont pu isoler des isomères, des produits de condensation anormale ou des produits de déshydratation, mais leurs résultats ne semblent pas définitifs.

Passage des alcools aux diènes correspondants.

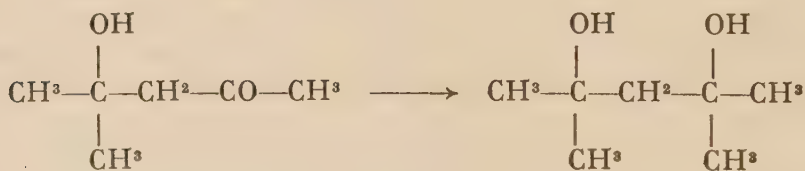
Cette étude fera l'objet d'un chapitre spécial.

TROISIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES DIOLS BITERTIAIRES DU TYPE



J. Lemaire (64), faisant agir dans les conditions habituelles le bromure de méthylmagnésium sur le diacétone alcool, a obtenu ainsi qu'il est normal, un diol bitertiaire, le diméthyl-2.4 pentanediol-2.4.

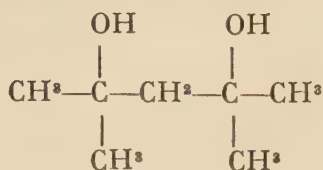


Selon l'auteur, c'est un liquide visqueux, soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau. $\text{Eb}_{35} = 113^\circ$. Ce diol relativement peu stable, se décompose très facilement à la distillation et ses homologues supérieurs n'avaient pu être isolés par suite de cette instabilité.

J'ai repris cette étude en tenant compte des constatations faites lors de la préparation des alcools de la série du diméthyl-2.4 pentène-2 ol-4 et il m'a été possible de préparer de notables quantités de ces diols. Le mode opératoire suivi et l'appareillage employé

sont exactement ceux qui furent décrits page 37. Les composés obtenus furent :

1° **Diméthyl-2.4 pentamédiol-2.4** ($C^7H^{16}O^2$)



Liquide visqueux, soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau.

$$F = -2^\circ (64), \text{Eb}_{18} = 102^\circ (65), \text{Eb}_{35} = 113^\circ (64),$$

$$\text{Eb}_s = 89-90^\circ, d_4^{20,4} = 0,9206.$$

$$n_D^{20,4} = 1.4375.$$

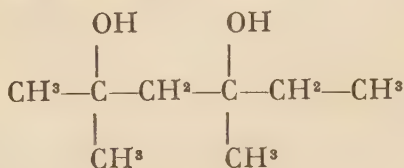
$$\text{R.M}_D \text{ trouvée : } 37,58 \quad \text{R.M}_D \text{ calculée : } 37,57$$

Analyse.

Calculé pour $C^7H^{16}O^2$: P.M. = 132; C % = 63,63; H % = 12,12.

Trouvé : P.M. = 130; C % = 63,51; H % = 12,24.

2° **Diméthyl-2.4 hexamédiol-2.4** ($C^8H^{18}O^2$)



Liquide incolore, visqueux, peu odorant.

$$\text{Eb}_s = 98^\circ \qquad d_o = 0,9369 \qquad d_4^{20,2} = 0,9229$$

$$n_D^{15} = 1,4456 \qquad n_D^{20,2} = 1.4437 \qquad n_D^{32} = 1.4992$$

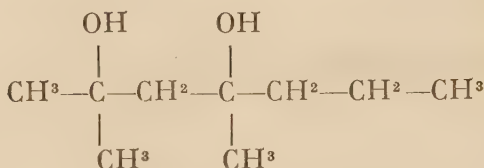
$$\text{R.M}_D \text{ trouvée : } 42,00; \quad \text{R.M}_D \text{ calculée : } 42,19$$

Analyse :

Calculé pour $C^8H^{18}O^2$: P.M. = 146; C % = 65,75; H % = 12,33.

Trouvé : P.M. = 145; C % = 65,75; H % = 12,12.

3° Diméthyl-2.4 heptanediol-2.4 (C⁹H²⁰O²)



Liquide incolore, visqueux, odeur rappelant un peu celle de l'huile de lin fraîche.

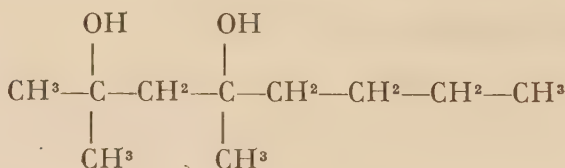
$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_s = 107-108^\circ & d_o = 0,9264 & d_4^{17,2} = 0,9138 \\ n_D^{13,8} = 1.4464 & n_D^{17,8} = 1.4449 & n_D^{36} = 1.4380 \end{array}$$

R.M_D trouvée : 46,60 ; R.M_D calculée : 46,81

Analyse :

Calculé pour C⁹H²⁰O² : P.M. = 160 ; C% = 67,50 ; H% = 12,5.
 Trouvé : P.M. = 164 ; C% = 67,38 ; H% = 12,1.

4° Diméthyl-2.4 octanediol-2.4 (C¹⁰H²²O²)



Liquide incolore, très visqueux, odeur faible.

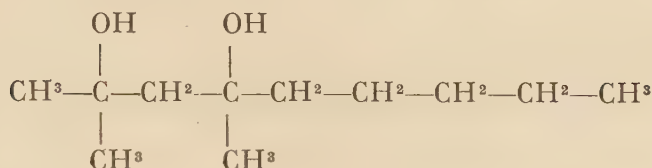
$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_s = 116-117^\circ & d_o = 0,9161 & d_4^{21,5} = 0,9020 \\ n_D^{12} = 1.4486 & n_D^{21,5} = 1.4451 & n_D^{29,2} = 1.4422 \end{array}$$

R.M_D trouvée : 51,34 ; R.M_D calculée : 51,43

Analyse :

Calculé pour C¹⁰H²²O² : P. M. = 174 ; C% = 68,96 ; H% = 12,64.
 Trouvé : P. M. = 180 ; C% = 68,89 ; H% = 12,30.

5° Diméthyl-2.4 nonamédiol-2.4 (C¹¹H²⁴O²)



Liquide incolore, très visqueux, odeur herbacée.

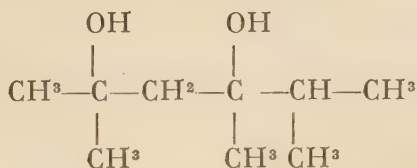
$$\begin{array}{lll}
 \text{Eb}_2 = 123,5-124^{\circ} & d_0 = 0,9140 & d_4^{26,6} = 0,8963 \\
 n_D^{16,2} = 1.4488 & n_D^{26,6} = 1.4450 & n_D^{35,5} = 1.4418
 \end{array}$$

R.M.D trouvée : 55,83 R.M.D calculée : 56,04

Analyse :

Calculé pour C¹¹H²⁴O² : P.M. = 188 ; C % = 70,21 ; H % = 12,76.
 Trouvé : P.M. = 183 ; C % = 70,26 ; H % = 12,70.

6° Triméthyl-2.4.5 hexamédiol-2.4 (C⁹H²⁰O²)



Liquide visqueux, odeur légèrement camphrée.

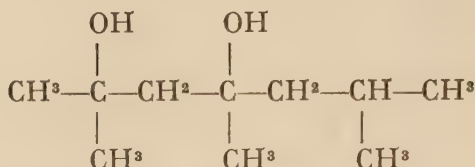
$$\begin{array}{lll}
 \text{Eb}_2 = 103-106^{\circ} & d_0 = 0,9416 & d_D^{28,2} = 0,9207 \\
 n_D^{15,2} = 1.4578 & n_D^{23,2} = 1.4526 & n_D^{34,8} = 1.4498
 \end{array}$$

R.M.D trouvée = 46,93 ; R.M.D calculée = 46,81

Analyse :

Calculé pour C⁹H²⁰O² : P.M. = 160 ; C % = 67,50 ; H % = 12,50.
 Trouvé : P.M. = 162 ; C % = 67,75 ; H % = 12,46.

7° Triméthyl-2.4.6 heptanediol-2.4 (C¹⁰H²²O²)



Liquide visqueux, odeur de résine et de camphre.

$$\begin{array}{lll}
 \text{Eb}_2 = 105-106,5 & d_0 = 0,9369 & d_4^{19,2} = 0,9082 \\
 n_D^{11,6} = 1,4499 & n_D^{19,2} = 1,4472 & n_D^{31} = 1,4428
 \end{array}$$

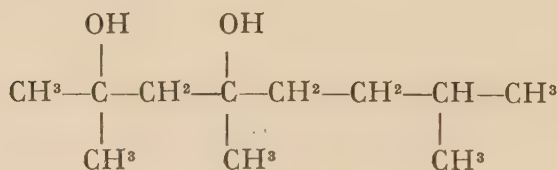
R.M.D trouvée : 51,19 R.M.D calculée : 51,43

Analyse :

Calculé pour C¹⁰H²²O² : P.M. = 174 ; C% = 68,96 ; H% = 12,64.

Trouvé : P.M. = 170 ; C% = 69,70 ; H% = 12,84.

8° Triméthyl-2.4.7 octanediol-2.4 (C¹¹H²⁴O²)



Liquide très visqueux, odeur fruitée.

$$\begin{array}{lll}
 \text{Eb}_{3,5,4} = 119-120^\circ & d_0 = 0,9110 & d_4^{22,2} = 0,8961 \\
 n_D^{14,4} = 1,4484 & n_D^{22,2} = 1,4456 & n_D^{36,2} = 1,4405
 \end{array}$$

R.M.D trouvée : 55,90 R.M.D calculée : 56,04

Analyse :

Calculé pour C¹¹H²⁴O² : P.M. = 188 ; C% = 70,21 ; H% = 12,76.

Trouvé : P.M. = 185 ; C% = 70,36 ; H% = 12,60.

Propriétés des diols préparés.

Les alcools qui viennent d'être décrits, ~~alcools de la série du diméthyl-2.4 pentène-2 ol-4~~ présentent un point d'ébullition bien net et parfaitement constant. Les trois derniers, par contre, présentent un palier de distillation plus étendu. Tous sont très visqueux et semblent en surfusion à la température ordinaire, cependant des échantillons obtenus cristallisés dans des mélanges réfrigérants ont un point de fusion net au-dessous de zéro.

Préparation des phényluréthanes.

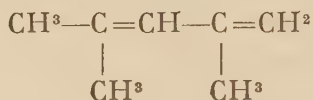
Comme je l'ai déjà signalé pour la formation des uréthanes des alcools de la série du diméthyl-2.4 pentène-2 ol-4, la simple action de l'isocyanate de phényle, suffit pour amorcer la déshydratation et on obtient toujours une abondante proportion de diphénylurée. Quelquefois cependant, on arrive à séparer des cristaux qui semblent être l'uréthane cherché, mais ils sont très instables et se décomposent pendant les purifications.

Passage des diols aux diènes correspondants.

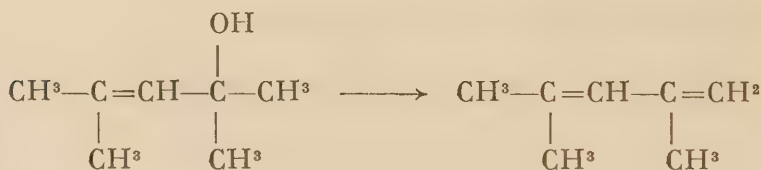
Cette étude fera l'objet d'un chapitre spécial.

QUATRIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES CARBURES DU TYPE



Grignard (55), voulant isoler l'alcool obtenu par action du méthylodure de magnésium sur l'oxyde de mésityle, a constaté que cet alcool se déshydratait par simple distillation, même sous pression réduite, en donnant naissance au diméthyl-2.4 penta-diène-2.4.



Ce carbure, d'une odeur forte, bout à 92-93°, sous 750 %, $n_D^{12} = 1.4468$; $d_4^{12} = 0,7490$.

R.M_D calculée = 33,591 ; R.M_D trouvée = 34,23. Différence = + 0,64

Auwers et Eisenlohr (66), reprenant cette étude, mais préparant toujours l'alcool de la même façon, ont obtenu finalement un carbure dont les constantes sont un peu différentes :

$\text{Eb}_{759} = 92\text{--}94^\circ \qquad n_D^{17,3} = 1.44055 \qquad d_4^{17,3} = 0,7412.$

R.M_D calculée = 33,59 ; R.M_D trouvée = 34,13. Différence = + 0,54

H.-I Waterman et W.-J.-C. de Kok (67) condensant l'iodure de méthylmagnésium avec de l'oxyde de mésityle préparé avec soin par déshydratation du diacétone alcool et rectifié de façon à distiller en totalité entre 131 et 131°4 sous pression normale, ont isolé l'alcool. Cet alcool, déshydraté d'abord par simple chauffage, puis par distillations répétées sur l'anhydride phthalique, est ensuite rectifié à plusieurs reprises sur le sodium. Les auteurs ont remarqué « que le carbure réagissait lentement sur le sodium mais sans mise en liberté d'hydrogène. Finalement, il en est résulté une préparation d'odeur agréable qui ne réagit pas avec le sodium quand on la conserve à l'abri de l'air et de l'humidité ».

Les constantes physiques de ce composé considéré comme étant le diméthyl-2.4 pentadiène-2.4 sont les suivantes :

$$\text{Eb} = 93,1-93^{\circ}2 \quad n_D^{20} = 1.4412 \quad d_4^{20} = 0.7368$$

R.M_D calculée = 33,59 ; R.M_D trouvée = 34,46. Différence = +0,87

L'hydrocarbure obtenu et étudié par Waterman et Kok, présente un palier très net, l'indice de réfraction du distillat varie entre 1.4416 et 1.4414, ce qui prouve l'homogénéité du produit et sa pureté.

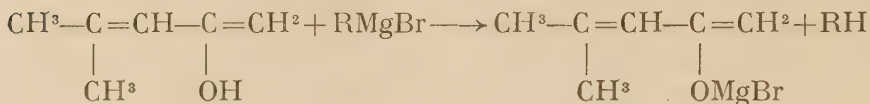
G. Dupont et M.-L. Menut, dans leur étude déjà citée (32) sur l'hétérogénéité de l'oxyde de mésityle, font agir ce composé sur le bromure de méthylmagnésium et, par déshydratation de l'alcool, obtiennent le diméthyl-2.4 pentadiène-2.4 pour lequel ils donnent 93-95° comme point d'ébullition.

J'ai retrouvé dans les différents échantillons de diméthyl-2.4 pentadiène-2.4 les différentes constantes physiques des auteurs précédents, mais il me fut cependant possible de mettre successivement en évidence les causes essentielles de ces variations qui sont :

- I. *La grande facilité d'entraînement de l'oxyde de mésityle,*
- II. *L'oxydabilité du carbure à l'air.*

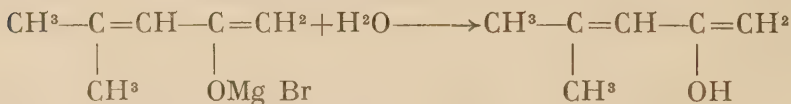
I. L'oxyde de mésityle est en effet très facilement entraînable et il doit vraisemblablement donner avec les carbures de la série étudiée, des mélanges azéotropiques. D'autre part, quelles que

soient les précautions prises, il y a toujours dans l'alcool brut de l'oxyde de mésityle libre car, lors de la condensation de l'oxyde de mésityle avec le bromure de méthylmagnésium, une partie de la cétone réagit sous la forme tautomère énolique.



J'ai pu très facilement mettre cette réaction en évidence en opérant une condensation dans un appareil étanche avec courant d'azote et en dosant ensuite à l'aide d'un appareil d'Orsat, la proportion de méthane dégagé. Dans les conditions dans lesquelles j'opérais, on peut admettre que 5 à 10 % d'oxyde de mésityle réagit sous forme tautomère énolique.

Lors de la décomposition du complexe magnésien, on obtient donc de l'alcool contenant 5 à 10 % d'oxyde de mésityle régénéré.



Il en résulte que, même en n'utilisant qu'une quantité de cétone strictement correspondante au bromure de méthyle magnésium, dosé par la méthode de Job et Reich, on obtient toujours un alcool brut contenant de l'oxyde de mésityle.

Lorsque l'alcool est déshydraté sans être rectifié, le carbure obtenu contient la même proportion d'oxyde de mésityle. On pourrait croire que, le carbure ayant un point d'ébullition différent de près de 40° de celui de l'oxyde de mésityle, la séparation parfaite de ces deux composés soit facile avec de bons rectificateurs. En fait, j'ai vérifié qu'elle est pratiquement impossible par cette voie.

Dans un essai portant sur plus de 250 gr. de carbure brut préparé comme il sera dit plus loin, mais sans rectification préalable de l'alcool, on obtient, après quatre tours de rectification à l'aide

d'une colonne Robert, de modèle réduit, mesurant 0 m. 50 d'empilage :

- des produits de tête Eb $< 90^{\circ}$;
- des produits de cœur dont on extrait le carbure ;
- des produits de queue Eb $> 95^{\circ}$.

Caractérisation de l'oxyde de mésityle dans les produits de tête.

Les produits de tête sont rectifiés à nouveau ; on recueille à part la fraction $80^{\circ} < \text{Eb} < 90^{\circ}$ dans laquelle on met en évidence la présence d'oxyde de mésityle par préparation de sa semicarbazone.

Dans une fiole conique bouchée à l'émeri, on introduit :

- 6,69 gr. de chlorhydrate de semicarbazide (6/100 mol. gr.).
- 8,16 gr. d'acétate de sodium (6/100 mol. gr.).
- 70 cc. d'eau.

Lorsque la dissolution est parfaite, on ajoute 5 gr. de produits de tête (soit 5/100 mol. gr. s'il s'agit d'oxyde de mésityle pur). On bouche et on agite énergiquement. On attend douze heures. Il se forme un abondant dépôt cristallin qu'on essore et qu'on lave à l'eau pure pour le débarrasser de l'excès d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazide.

Le résidu est, après séchage, traité par l'alcool bouillant qui abandonne au refroidissement des cristaux A. Le résidu insoluble dans l'alcool bouillant constitue une poudre cristalline, $F = 220^{\circ}$ ce qui, selon Schlochoff et Rupe (68), correspond au point de fusion de la semicarbazide-semicarbazone de l'oxyde de mésityle.

Les cristaux A sont insolubles dans l'eau mais solubles dans l'alcool bouillant ; leur point de fusion est de 166° après recristallisation dans l'alcool, ce qui correspond exactement au point de fusion de la semicarbazone que j'ai préparée de la même façon à partir de l'oxyde de mésityle.

Il est à noter que le point de fusion de la semicarbazone de l'oxyde de mésityle est 156° selon Scholtz (69) et 162° selon Harriés et Kaiser (70).

Caractérisation de l'oxyde de mésityle dans le carbure brut.

Le carbure passant entre 91-93° attaque fortement le sodium en formant des flocons bruns. Dans les mêmes conditions, l'oxyde de mésityle donne des flocons semblables, l'attaque est dans ce cas très énergique. On doit refroidir et ajouter le sodium par petites portions, sans quoi l'oxyde de mésityle est porté à l'ébullition. Il est nécessaire d'utiliser du sodium filé, sinon les fragments se recouvrent très rapidement d'un dépôt brun isolant et l'attaque diminue jusqu'à paraître terminée, mais elle reprend avec vigueur si on introduit du sodium décapé. Il s'agit évidemment de la formation de l'alcoolate de sodium correspondant à la forme tautomère énolique de l'oxyde de mésityle. En effet, si on isole la masse brunâtre et si on la traite par de l'eau acidulée jusqu'à complète dissolution, on obtient, après épuisement à l'éther, un liquide qui, convenablement séché et fractionné, donne environ 50 % d'oxyde de mésityle caractérisé par son point d'ébullition, son indice et sa semicarbazone.

En opérant de la même façon avec les flocons résultant de l'action du carbure sur le sodium, on peut caractériser l'oxyde de mésityle de la même manière.

De ces essais, il résulte que l'oxyde de mésityle ne peut être séparé du carbure par de simples distillations et, d'autre part, que l'attaque du sodium par le carbure brut est due surtout à l'oxyde de mésityle qu'il contient.

Cette attaque du sodium n'est cependant pas exclusivement due à l'oxyde de mésityle. Waterman et de Kok ont, en effet, constaté que le carbure pur était sans action sur le sodium lorsqu'on le conservait à l'abri de l'air et de l'humidité. Nous verrons ultérieurement que le carbure peut fixer de l'oxygène pour former un peroxyde qui réagit énergiquement avec le sodium.

II. Oxydabilité du carbure à l'air.

Dès mes premières tentatives de préparation de carbures diéniques purs, j'ai constaté l'impossibilité d'obtenir un produit possédant des constantes stables et bien définies. Il était, en particulier, remarquable que les échantillons présentant lors de leur

préparation un point d'ébullition fixe et un palier net, possédaient d'autres constantes quelques jours plus tard. Les variations n'étaient pas fonction du temps, mais semblaient dépendre de la lumière. Comme simultanément je remarquais que le carbure frais n'attaquait plus le sodium, alors qu'un carbure préparé depuis quelques jours l'attaquait de nouveau, que l'attaque était nettement plus énergique lorsqu'il s'agissait d'un carbure ayant été exposé à la lumière, j'ai cru, entre autres suppositions, qu'il s'agissait d'une transposition moléculaire faisant apparaître un hydrogène « acide » remplaçable par du sodium. Après avoir tenté en vain de vérifier cette hypothèse, je l'ai abandonnée en constatant, d'autre part, que l'attaque du sodium était d'autant plus énergique, toutes choses égales d'ailleurs, que le flacon contenant l'échantillon était moins rempli. Enfin, lors de la distillation d'un carbure préparé depuis quelques jours et conservé dans un flacon à demi-rempli, j'ai remarqué une décomposition nette avec apparition d'eau et même, en fin de distillation, une petite explosion.

Il s'agissait manifestement de la formation d'un peroxyde, formation assez rapide dans certaines conditions pour modifier les constantes physiques en quelques jours. En étudiant ce phénomène, j'ai pu mettre successivement en évidence les influences :

1° de la température ;

2° de la lumière ;

3° du peroxyde comme autocatalyseur.

Ceci m'a conduit à effectuer toutes les opérations de déshydratation et de distillation à l'abri de l'oxygène et de la lumière dans l'appareil déjà décrit page 41, légèrement modifié.

Choix d'un déshydratant.

Le diméthyl-2.4 pentène-2 ol-4 se déshydrate très facilement par simple chauffage à l'ébullition sous pression atmosphérique. Il en est de même dans une certaine mesure des homologues supérieurs. On constate cependant, en soumettant à l'ébullition des

termes de plus en plus élevés, que tout se passe comme si l'alcool traité se composait de deux parties : l'une se déshydratant rapidement et l'autre très lentement.

En suivant de très près les variations du point d'ébullition et de l'indice de réfraction des produits distillés, on a cette impression très nette de deux alcools différents sans qu'il soit possible cependant d'en faire la preuve et d'arriver à une séparation, même approximative, des deux termes : le carbure et l'alcool le plus stable. La mesure de la viscosité de l'alcool avant déshydratation et de celle de l'alcool supposé le plus stable (en voie de déshydratation, mais débarrassé du carbure formé par distillation dans le vide) qui, d'après F.-B. Thole (71), aurait permis la mise en évidence d'une différence dans la symétrie moléculaire, ne donne aucun renseignement.

J'ai cru qu'il serait possible de trouver un déshydratant sélectif permettant d'activer la déshydratation de l'une des formes sans toucher à l'autre, ce qui m'a conduit à essayer différents déshydratants.

a) L'acide sulfurique très dilué (1 %) triple la vitesse de déshydratation sans augmenter sensiblement la polymérisation, mais la totalité de l'alcool est déshydratée et la présence de l'acide gêne pour les études ultérieures.

b) L'anhydride phosphorique, l'acide oxalique, le bisulfate de potassium, le chlorure de zinc, ont une action trop énergique ; les rendements sont médiocres par suite d'une importante résinification.

c) L'iode déshydrate rapidement, mais il se forme des iodures qui diminuent le rendement.

d) Le carbure de calcium n'active pas sensiblement la vitesse de déshydratation.

e) Le calcium métallique n'a aucune action.

f) La chaux et la baryte ont une action retardatrice très nette. L'alcool semble en quelque sorte stabilisé : on peut le distiller plus facilement sans déshydratation notable. Ce chauffage sur la chaux

ou la baryte n'entraîne du reste aucune variation sensible ni de l'indice de réfraction, ni du point d'ébullition.

g) Le sulfate de cuivre anhydre employé suivant les indications de Tuot (72), c'est-à-dire en chauffant à reflux l'alcool avec du sulfate de cuivre anhydre donne de bons résultats, mais il y a toujours déshydratation complète sans qu'il soit possible de mettre en évidence un isomère se déshydratant plus lentement.

h) L'anhydride phtalique ne permet pas non plus cette séparation, mais c'est un déshydratant pratique, actif, polymérisant assez peu, aussi c'est généralement ce produit que j'ai utilisé pour compléter la déshydratation presque toujours effectuée sous la seule influence d'une ébullition prolongée.

Appareillage utilisé.

Afin d'éviter la formation de peroxyde, au cours de la déshydratation par ébullition prolongée sous pression atmosphérique, j'ai opéré à l'abri de l'air et de la lumière en utilisant l'appareil décrit page 41, figure III. dans lequel le tube capillaire porté par la tubulure latérale du ballon C est remplacé par un tube effilé permettant un débit bulle à bulle.

Le tube de sûreté L plongeant dans un flacon contenant un peu d'eau sert de soupape hydraulique. L'appareil étant purgé d'air, l'alcool est introduit dans C avec les précautions déjà décrites pour sa rectification. Le robinet R_1 est mis en position 3 et R_2 en position 2; I est ouvert. On règle alors le dégagement d'azote à l'aide d'une pince à vis placée entre R_1 et C.

On peut ainsi obtenir une ébullition bien régulière sans aucun risque de rentrée d'air. Lorsqu'on arrête le chauffage, on ferme I et on suit le refroidissement de l'appareil par le dégagement de l'azote dans le flacon B.

Mode opératoire.

On introduit dans le ballon C, 200 gr. environ d'alcool à déshydrater, soigneusement rectifié pour enlever l'oxyde de mésityle. Les robinets R_1 , R_2 et I sont convenablement disposés.

L'arrivée de l'azote est réglée à deux ou trois bulles par minute. Le bain d'huile est porté à 95-100° et on le maintient à cette température.

Ainsi que je l'ai déjà dit, tout l'appareillage en verre est soigneusement enveloppé de papier noir, de façon à soustraire le carbure à l'action de la lumière. Le bain d'huile est recouvert d'une sorte de tronc de cône en carton d'amiante qui abrite le ballon et son col.

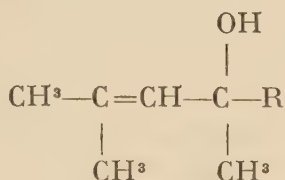
Après deux ou trois heures, le carbure mélangé d'eau et entraînant un peu d'alcool, commence à distiller entre 75 et 90° avec un palier assez net à 76°. On distille presque à sec en terminant le chauffage vers 110-120°. On décante et on mesure l'eau obtenue. On obtient généralement lors de ce premier chauffage 80 à 90 % de l'eau calculée. On sèche sur chlorure de calcium puis on recommence un nouveau chauffage en introduisant dans le ballon quelques cristaux d'anhydride phtalique. Après trois à quatre heures de chauffage à 70-75°, on distille, ce qui permet de recueillir encore un peu d'eau. On obtient généralement 95 % d'eau, le reste étant, soit en solution dans le carbure, soit adhérent aux parois du rectificateur. Le carbure brut séché deux fois sur le chlorure de calcium pendant vingt-quatre heures, est soumis à l'action du sodium en fil pendant quarante-huit heures. On distille ensuite une première fois sur le sodium en utilisant une colonne Robert de 50 cm., puis on rectifie avec une colonne de 1 mètre. Finalement, on utilise un appareil à fractionner de Vigreux à analyseur, dans lequel passe un courant d'eau qu'on règle à volonté, ce qui permet d'agir sur la vitesse de distillation et sur celle du reflux. On arrive ainsi à obtenir un carbure présentant un palier très net.

Toutes ces opérations, même le séchage, doivent être rigoureusement effectuées dans une atmosphère d'azote.

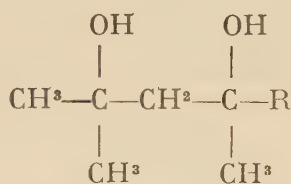
Enfin, il est à noter que le carbure ne doit être considéré comme pur que lorsqu'il n'attaque plus le sodium ; c'est alors seulement qu'il est débarrassé des traces d'alcool non déshydraté, de peroxyde et d'oxyde de mésityle lorsqu'on est parti d'alcool brut.

Le rendement final est variable suivant les alcools traités. J'ai utilisé successivement les alcools de la série du diméthyl-2.4

pentène-2 ol-4. (I) et ceux de la série du diméthyl-2.4 pentane-diol-2.4. (II).



I



II

La déshydratation des alcools de la première série s'effectue très facilement en donnant les diènes cherchés avec un rendement pouvant atteindre 75 %. Les diols de la deuxième série ne donnent guère qu'un rendement de 10 à 15 % en carbure. Il se produit simultanément des alcools éthyléniques très stables, difficiles à isoler et dont l'étude, entreprise, n'a pu être terminée. En tout cas, comme matière première pour la préparation des diènes, les diols de la série du diméthyl-2.4 pentanediol-2.4, ne sont pas intéressants.

A partir du diméthyl-2.4 pentène-2 ol-4, on obtient avec un rendement de 75 % un carbure bien défini par ses constantes physiques. Les homologues supérieurs de cet alcool donnent au contraire, par déshydratation, un mélange de carbures diéniques passant à la distillation dans un intervalle de plusieurs degrés et dont l'indice de réfraction varie aussi très nettement. Il est difficile d'être affirmatif sur le nombre des isomères ; cependant en partant de 500 à 800 grammes d'alcool, on peut, après déshydratation, obtenir des quantités assez grandes de carbure qu'on rectifie à plusieurs reprises. Je suis arrivé à mettre ainsi en évidence, quoique avec un très faible rendement en produit final pour chaque carbure, deux constituants dont les constantes physiques étaient telles, qu'on pouvait admettre qu'ils étaient à un degré de pureté suffisant. A côté de ces produits, j'obtenais lors de la déshydratation des alcools un mélange d'isomères inséparables, mais dont on peut prouver la composition par l'hydrogénation. Corps purs et mélange d'isomères donnent naissance au même carbure saturé avec un rendement de 100 %.

Étude des isomères.

Pour déterminer la structure des isomères isolés, j'ai été amené à en effectuer l'ozonolyse. J. Dœuvre, en collaboration avec Grignard et Escourrou (73), puis seul (74), a étudié et mis au

point une méthode d'ozonisation permettant de déterminer les proportions relatives d'isomères ayant quelque analogie de structure avec les carbures que j'ai obtenus. Cet auteur a utilisé comme ozoniseurs des tubes de Guntz, c'est-à-dire des tubes de Berthelot doublés, disposés en parallèle. N'ayant pas un nombre suffisant de tubes de Berthelot qui, par ailleurs coûtent assez cher, j'ai, en collaboration avec G. Balloué (75), construit un type d'ozoniseur peu fragile, bon marché et d'un rendement satisfaisant.

Comme l'indique la figure V, il est essentiellement constitué par un réfrigérant de Liébig de 50 centimètres de manchon. Le tube intérieur est obturé à son extrémité élargie par un bouchon de liège (A), traversé par un tube de verre servant à l'arrivée de l'oxygène, il laisse passer d'autre part un fil d'aluminium (B) de

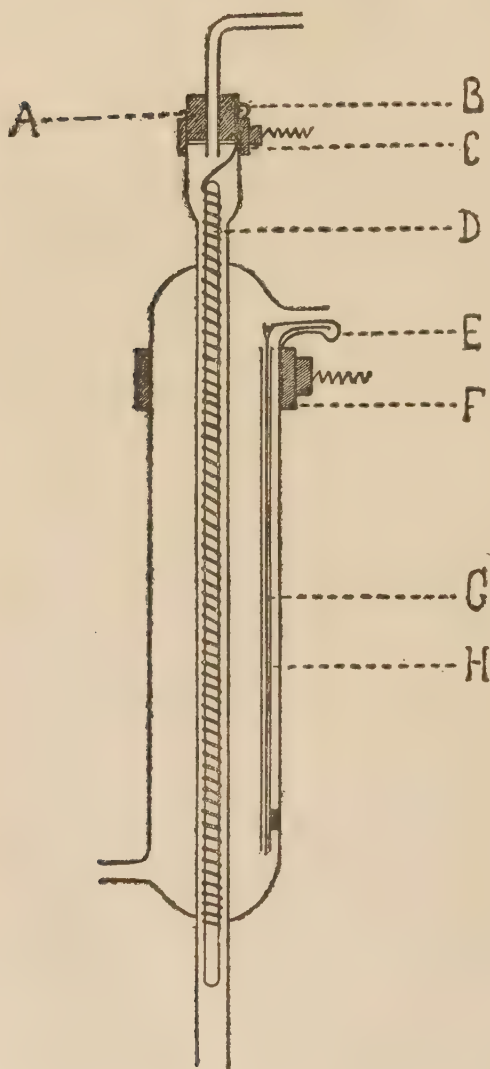


Fig. V

1 millimètre de diamètre. Une des extrémités de ce fil d'aluminium est fixée à une lame de plomb (C) de 15 millimètres de large et 1 millimètre d'épaisseur, formant manchon. Le serrage de ce collier se fait à l'aide d'une borne électrique formant écrou et servant d'autre part à l'arrivée du courant. L'autre extrémité du fil d'aluminium est enroulée en spirale sur un agitateur en verre (D) de 3 millimètres de diamètre ; l'ensemble est suspendu de façon que la spirale d'aluminium soit à peu près centrée dans le tube intérieur.

L'agitateur a une longueur de 55 centimètres et la longueur totale du fil d'aluminium est de 360 centimètres, ce qui fait que les spires sont distantes de 1 millimètre environ. L'ensemble ci-dessus constitue l'armature interne de l'ozoniseur.

L'armature externe est constituée par la masse de l'eau de réfrigération dans laquelle le courant est amené au moyen d'une électrode constituée par un fil d'aluminium (G) fixé le long de la paroi interne du manchon du réfrigérant. Cette disposition a pour but d'éviter que le fil (G) ne vienne en contact avec le tube intérieur du réfrigérant, ce qui produirait en cet endroit un arc électrique susceptible de briser l'appareil.

Cette disposition du fil semble assez difficile à réaliser, on y arrive cependant facilement. Le fil (G) est tout d'abord rendu rigide par introduction dans la lumière d'un tube de verre (H) puis, on adapte au manchon démonté le fil (E) terminé par un crochet auquel on suspend l'ensemble : fil (G), tube (H), introduit par l'ouverture supérieure du manchon. On soude finalement le tube (H) à la face interne du manchon par un peu de mastic de Golaz chauffé de l'extérieur.

L'extrémité libre de (E) est fixée à un collier (F) semblable à celui (C) déjà décrit.

Le bouchon (B) est enduit extérieurement de mastic de Golaz et il est paraffiné intérieurement. L'ensemble de l'ozoniseur est ainsi parfaitement étanche et l'oxygène ozonisé est envoyé dans les absorbeurs par l'intermédiaire de joints au mercure.

Nous avons construit un autre modèle (type II) différent du premier uniquement par l'armature interne qui est constituée par un tube en verre mince de 4 $\frac{1}{16}$ 5 de diamètre extérieur. Ce tube fermé à une extrémité est rempli de mercure.

Nous avons comparé le rendement des ozoniseurs ci-dessus avec celui d'un ozoniseur de Berthelot du type habituel.

Pour nos essais, nous utilisons une bobine de Ruhmkorff alimentée par trois accumulateurs de 4 volts et donnant environ 60.000 volts.

Les ozoniseurs étaient maintenus à une température connue et constante, soit par une immersion dans un bain d'eau pour les ozoniseurs de Berthelot, soit par un courant d'eau pour les ozoniseurs de type I et II.

Il y a lieu de signaler que dans le second cas, l'eau servant d'électrode avait une teneur en sels minéraux telle (degré hydrotimétrique : 28 ; extrait sec : 250 mg. par litre) que sa conductibilité était suffisante sans qu'il soit nécessaire de l'aciduler.

L'oxygène envoyé dans les appareils était fourni par une pompe et séché par barbotage dans de l'acide sulfurique contenu dans un flacon laveur de Cloez fixé à l'ozoniseur.

Les essais furent effectués à des vitesses pouvant sembler assez lentes mais qui étaient de l'ordre de grandeur de celles utilisées pour la préparation des ozonides ; la volatilisation du carbure traité devenant sensible aux vitesses supérieures malgré le solvant utilisé.

L'ozone formé était dosé par la méthode habituelle de Schönbein à l'iodure de potassium.

a) Vitesse de 0 l. 375 d'oxygène à l'heure.

	Débit horaire en mg d'ozone		
	t = 16°	t = 10°	t = 0°
Ozoniseur de Berthelot	24,8 mg	33,5	48
Type I	28,8	35,5	55,2
Type II	30,2	36	55,2

b) Vitesse de 1 l. 500 d'oxygène à l'heure.

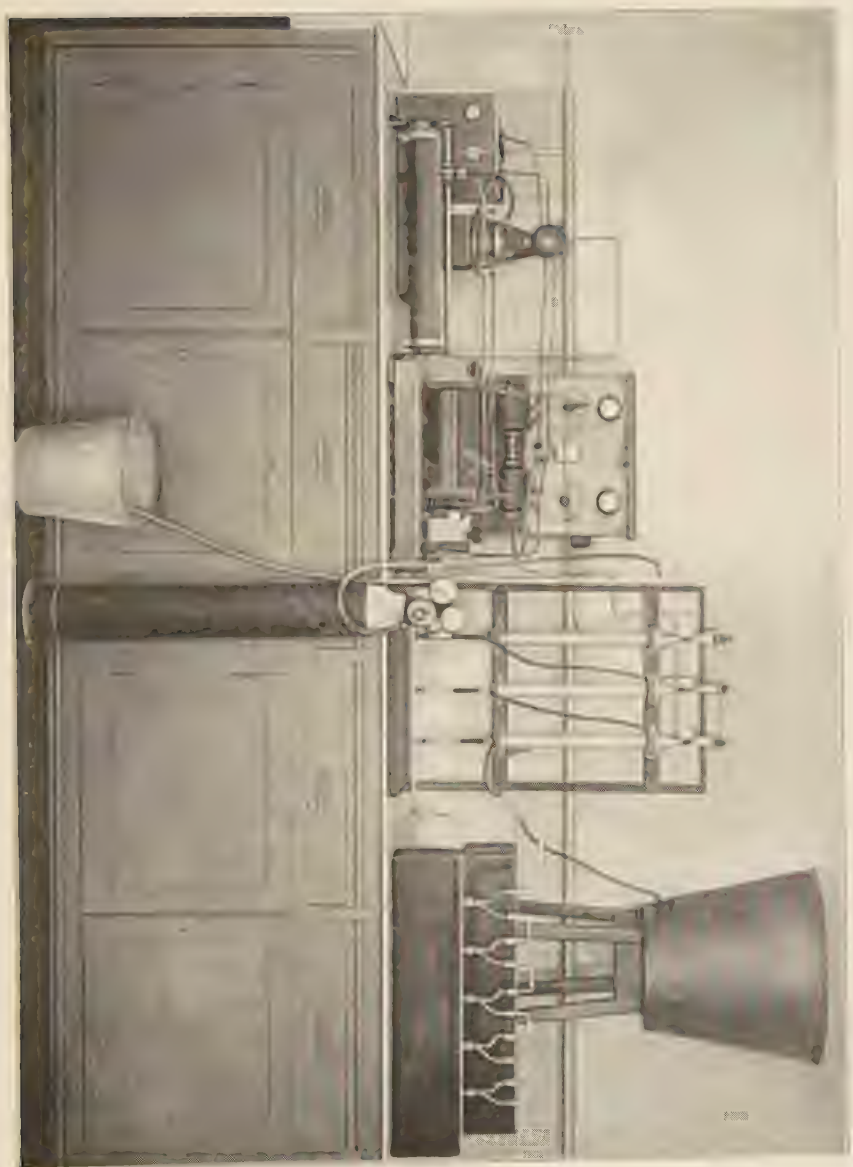
	Débit horaire en mg d'ozone		
	t = 16°	t = 10°	t = 0°
Ozoniseur de Berthelot	88,8 mg	100,8	115,2
Type I	96	110,4	163,2
Type II	74,4	96	115,2

Ces ozoniseurs ont donc un rendement supérieur à celui de Berthelot, ce qui semble dû à l'uniformité de l'effluve et au meilleur refroidissement des électrodes. On peut, d'autre part, l'augmenter très notablement, en refroidissant par circulation d'une saumure au-dessous de 0°, ce qui est difficile à réaliser avec l'ozoniseur de Berthelot. Par exemple, en opérant à -12° , on arrive à un rendement horaire de 80 milligrammes d'ozone à une vitesse de 0 l. 375. L'appareil finalement employé est représenté par la photographie VI.

Pour diminuer la durée de l'ozonolyse, trois appareils sont montés en parallèle, ce qui complique un peu le réglage du débit d'oxygène. Pour éviter tout entraînement des carbures qui sont très volatils, il est absolument nécessaire d'avoir un courant gazeux très lent. Avec un seul ozoniseur, on obtient un réglage convenable en écrasant un caoutchouc avec une pince à vis, mais ce montage est impossible avec trois ozoniseurs, car il arrive fatalement qu'un ozoniseur ne débite pas. J'ai obtenu d'excellents résultats en réglant le courant d'oxygène de chaque ozoniseur à l'aide d'un robinet micrométrique à pointeau.

Les ozoniseurs sont refroidis par circulation d'une saumure contenue dans une lessiveuse de 30 litres à la base de laquelle est adapté un robinet. La saumure est recueillie après le troisième ozoniseur et versée dans la lessiveuse. On obtient un courant très régulier, à condition de n'avoir aucune rentrée d'air par les caoutchoucs réunissant les réfrigérants entre eux et, dans une atmosphère contenant toujours des traces d'ozone, cette condition est plus difficile à remplir qu'on ne pourrait le croire. Il faut recouvrir de picéine les tubes de caoutchouc adaptés sur les tubulures E. C'est par eux que se font généralement les rentrées d'air. Il est, d'autre part, nécessaire d'adapter à la base de la lessiveuse une crépine destinée à arrêter les cristaux de sel qui pourraient obstruer les canalisations. Enfin, si on ne veut pas arrêter l'appareil à chaque remontée de saumure, il est nécessaire de se placer sur un socle de bois, bien isolé, sous peine de recevoir des décharges électriques fort désagréables quand on verse la saumure dans la lessiveuse.

Le laboratoire où était monté l'appareil, ne disposant que du courant continu, j'utilisais pour mes premiers essais une batterie d'accumulateurs et une bobine de Ruhmkorff. Les accumulateurs ne



continu. La génératrice montée en shunt possède un rhéostat de champ permettant le réglage de la tension aux bornes.

Une batterie D au nickel sert de tampon et supplée au secteur en cas de défaillance de ce dernier. Un disjoncteur polarisé J coupe le circuit avec la génératrice en cas d'arrêt de cette dernière. F voltmètre, G ampèremètre, H interrupteur à mercure entraîné par le moteur I. Ce montage est très robuste et permet un fonctionnement régulier des ozoniseurs. J'ai pu faire de très nombreuses ozonolyses avec le minimum d'ennuis. Les premières opérations faites avec le montage habituel étaient coupées de fréquents arrêts et duraient six à huit heures, tandis que les dernières étaient terminées en deux ou trois heures.

Marche d'une ozonolyse.

Le carbure à ozoniser (0,5 à 0,8 gr.) est exactement pesé à l'aide d'un picnomètre et introduit dans le premier absorbeur (à partir de l'ozoniseur) contenant déjà 12 cc. d'acide acétique cristallisable. Le second absorbeur contient 10 cc. d'acide acétique et 2 cc. d'eau bouillie, les deux derniers 10 cc. d'eau bouillie et 2 cc. d'acide. On a ainsi une parfaite absorption des produits entraînés et la possibilité de refroidir convenablement sans risquer la congélation.

J'ai choisi l'acide acétique comme solvant, d'après les conclusions de Dœuvre qui, après l'avoir expérimenté comparativement au chloroforme et au tétrachlorure de carbone, le considère comme le plus pratique. Il m'a donné d'excellents résultats.

Les absorbeurs ainsi garnis, sont placés, avec quelques morceaux de glace, dans la cuve de bois destinée à les recevoir, puis on les réunit entre eux au moyen de tubes de verre et de joints à mercure comme le montre le cliché. La lessiveuse est remplie de couches alternées de glace concassée en morceaux de la grosseur d'une noix et de sel marin. On y place finalement un pain de glace coupé en trois ou quatre blocs. On peut ainsi, par une température ambiante de 7 à 10°, maintenir très facilement les ozoniseurs à —10 —12° pendant trois à quatre heures.

Le mélange réfrigérant étant préparé, on attend vingt minutes

avant de faire circuler la saumure ; après dix minutes de circulation de celle-ci, on peut commencer l'opération.

On lance alors le moteur C entraînant la génératrice B. A l'aide du rhéostat de champ, on règle la tension aux bornes de façon qu'elle soit légèrement supérieure à celle des accumulateurs. On ferme alors un interrupteur non représenté se trouvant aux bornes de la génératrice. Le moteur I entraînant l'interrupteur à mercure est mis en marche et la bobine fonctionne.

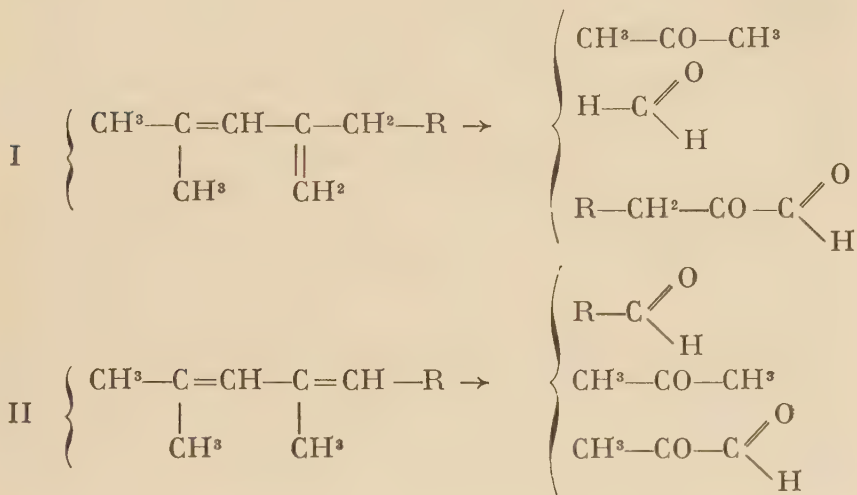
Dès qu'on perçoit l'odeur de l'ozone, on réunit le collecteur d'ozone avec les tubes absorbeurs. Au bout de quelques minutes, des fumées blanches très opaques et très denses apparaissent dans l'absorbeur contenant le carbure. On règle alors le débit d'oxygène de façon que ces vapeurs blanches ne soient pas entraînées au delà du premier absorbeur. Le carbure étant très volatil, cette précaution est de la plus grande importance. Si l'opération marche correctement, les vapeurs disparaissent au bout d'une heure et demie à deux heures. Peu après l'ozone se dégage à l'extrémité du dernier absorbeur. On vérifie le dégagement à l'aide d'un papier à l'iodure de potassium et on poursuit l'essai pendant une demi-heure avant d'arrêter l'opération.

Les absorbeurs sont abandonnés tout garnis pendant une douzaine d'heures, puis leurs contenus sont réunis dans un ballon de 100 cc. On complète avec les eaux de rinçage. Il est bon pour cela d'utiliser de l'eau bouillie refroidie à l'abri de l'air afin d'éviter autant que possible la présence de gaz carbonique. On obtient finalement une solution opalescente qu'on abandonne à la température ordinaire. Les ozonides sont détruits en majeure partie. Pour compléter leur destruction et arrêter l'évolution du système : transformation de l'aldéhyde formique en acide formique, puis en gaz carbonique sous l'influence de l'eau oxygénée et des ozonides non détruits, on fait passer pendant quelques minutes un courant de gaz sulfureux dans la solution.

Dosage des différents produits provenant de l'ozonolyse.

J'ai suivi dans sa majeure partie la technique conseillée par Dœuvre dont j'avais pu apprécier la parfaite mise au point. Comme il s'agissait avant tout de savoir si les carbures possédaient

la formule I ou II, les dosages du formol et de l'acide formique suffisaient pour répondre à cette question, puisque la décomposition de l'ozonide des carbures du type I donne une quantité équimoléculaire de formol, tandis que l'ozonide des carbures du type II n'en fournit pas.



Tout d'abord, il y a lieu de remarquer qu'une partie de l'ozonide se détruit déjà au cours de l'ozonolyse et que le formol libéré est oxydé en acide formique. Selon Dœuvre, l'acide formique peut lui-même être transformé en acide carbonique et, selon cet auteur, il convient dans certains cas de prévoir pour l'ozonolyse un cinquième absorbeur contenant de la baryte titrée pour absorber le gaz carbonique. J'ai pris cette précaution dans mes premiers essais, mais elle s'est montrée inutile dans les conditions dans lesquelles j'opérais.

Il y a donc lieu d'envisager seulement :

- a) le dosage de l'aldéhyde formique,
- b) le dosage de l'acide formique.

α) Dosage de l'aldéhyde formique.

L'aldéhyde formique est dosée colorimétriquement au moyen du réactif de Gross-Bohle (*) (76).

Ce réactif, en présence d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, ne donne une coloration rouge violacé qu'avec l'aldéhyde formique, l'acroléine, l'acide glyoxylique, l'aldéhyde glycolique.

Comme pour tous les dosages colorimétriques, il faut opérer dans la teinte sensible et se garder des fortes concentrations. On obtient cette teinte sensible pour des concentrations comprises entre 4/100 et 10/100 de milligramme de formol par essai.

On prépare une solution étalon convenable en diluant 0,25 cc. de formol commercial dans 1.000 cc. d'eau distillée bouillie et froide. Cette solution est rapidement titrée par la méthode iodométrique classique : oxydation par un excès d'une solution décimale d'iode en milieu alcalin pendant quinze minutes puis, après acidification, dosage de l'iode en excès par une solution d'hyposulfite (77). Il suffit alors de distribuer avec des pipettes de précision, de 0,5 cc. à 1,5 cc. de cette solution pour avoir des quantités convenables de formol.

Ces quantités mesurées sont placées dans des tubes à essais ; on dilue à 5 cc. avec de l'eau distillée puis, on ajoute 1,5 cc. d'acide chlorhydrique ($d = 1,12$) et 3 cc. de réactif de Gross-Bohle. On complète à 10 cc. On opère de même avec la solution d'hydrolyse. La coloration apparaît plus ou moins vite suivant la concentration. Au bout de dix heures, on fait la comparaison soit dans les tubes, soit en s'aidant d'un colorimètre.

De nombreux essais comparatifs me permettent de conclure, comme Dœuvre, que la précision est de 5 à 10 % environ. Avec un peu d'habitude, et en opérant bien parallèlement, on arrive assez facilement à 5 %.

(*) Solution A	{ chlorhydrate de rosaniline	1 gr.
	{ eau	500 cc.
Solution B	{ sulfite de sodium cristallisé	25 gr.
	{ eau	250 cc.

Mélanger les deux solutions A et B, ajouter 15 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,12 et compléter à 1 litre. Au bout de deux jours, on obtient un liquide à peine coloré qu'on filtre avant de l'utiliser.

b) **Dosage de l'acide formique.**

J'ai suivi le mode opératoire recommandé par Dœuvre qui, à partir d'une réaction signalée par Liebig, a mis au point de façon très précise le dosage suivant :

« L'acide formique chauffé à l'ébullition avec HgO rouge est complètement transformé en CO^2 , le dosage du gaz carbonique dégagé dans cette opération indique la quantité d'acide formique mis en jeu.

On sait que l'acide acétique est stable dans des conditions identiques et qu'un grand nombre de corps, soumis à l'action oxydante du HgO rouge ou de l'acétate de mercure, donnent lieu à un dégagement important de CO^2 , seulement par une ébullition prolongée.

Le principe du dosage de l'acide formique, au moyen de HgO , en présence des divers produits existant dans la solution d'hydrolyse des ozonides, est basé sur le fait suivant : la vitesse de formation de CO^2 provenant de l'acide formique est grande par rapport à celle représentée par l'apparition de CO^2 dû à une oxydation secondaire des produits d'accompagnement.

La réalisation pratique de ce dosage exigera une ébullition de courte durée et un essai de correction pour déterminer la quantité de CO^2 ayant une origine autre que celle de l'acide formique.

Nous avons reconnu que l'acétone, l'acétol, les acides lévulique et glycolique ne donnent pas de dégagement sensible de CO^2 par chauffage à l'ébullition, en présence de HgO rouge et d'acétate de mercure. Par contre, les sels de mercure des acides acétique et lévulique chauffés à l'ébullition, en présence de H^2O^2 , avec des concentrations voisines de celles des solutions des ozonides, subissent une oxydation notable.

Avant le dosage de l'acide formique, il est donc nécessaire de détruire l'eau oxygénée existant dans la solution étudiée, cette destruction sera réalisée par l'addition de SO^2 , lequel doit être ajouté, comme nous l'avons indiqué précédemment, afin d'arrêter l'évolution de la solution et donner un système stable aussi voisin que possible de celui obtenu au cours du dosage de l'aldéhyde formique.

La technique du dosage est la suivante : la réaction est effectuée dans un ballon à gros col de 80 cc. environ, muni d'un bouchon de caoutchouc dans lequel passent deux tubes de verre, l'un s'enfonçant profondément dans le ballon et servant à faire passer un courant d'air privé de CO^2 , l'autre tube affleure le bouchon, possède une hauteur de 25 centimètres en forme de U renversé et est relié à deux barboteurs contenant un excès de baryte titrée : quatre fois la quantité théorique. Ce dosage est effectué simultanément avec celui de l'aldéhyde formique. On prélève un volume de la solution étudiée suffisant pour obtenir un dégagement de CO^2 correspondant à 10 cc. environ de baryte N/10, on ajoute une solution aqueuse de SO^2 en léger excès pour réaliser la réduction totale signalée précédemment, il y a lieu de noter que les fonctions aldéhyde ou cétone existant avant l'action de l'ozone peuvent donner des peroxydes et par suite exiger pour leur réduction une molécule de SO^2 . On laisse en contact pendant cinq minutes, puis on ajoute un excès de HgO rouge, 8 grammes environ ; on bouche et on agite. Après quelques instants, on ne perçoit plus l'odeur de SO^2 , l'excès de ce réducteur se combine avec HgO pour donner un sulfite mercuro-mercurique. On procède alors au dégagement de CO^2 dans les conditions ci-après : cinq minutes pour porter à l'ébullition, dix minutes d'ébullition légère (en évitant de faire monter la vapeur d'eau dans le tube ascendant), quinze minutes de balayage par de l'air privé de CO^2 . Il est bon de faire passer, pendant toute la durée du chauffage, un très léger courant d'air pour éviter l'obstruction du tube plongeant dans le ballon. Lorsque l'opération de balayage est terminée, on remplace les flacons barboteurs par un nouveau barboteur contenant de la baryte titrée et on répète les opérations de chauffage et de balayage comme ci-dessus. Cette manière d'opérer est considérée comme un essai de correction pour déterminer la quantité de CO^2 d'ailleurs en général faible provenant d'une autre origine que celle de l'acide formique primitif ».

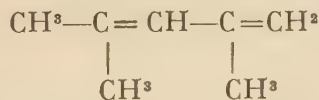
c) Dosage de l'acétone.

Le dosage de l'acétone n'offrant qu'un intérêt secondaire, n'a été effectué que pour les premiers termes, aussi ne donnerais-je pas de détails. Au début, j'ai utilisé la méthode préconisée par Dœuvre : distillation de la solution d'hydrolyse de l'ozonide, puis dosage de l'acétone par iodométrie (78, 79, 80). Cette méthode est assez délicate et peu précise par suite de l'entraînement de produits à fonctions aldéhydrique ou cétonique, aussi ai-je finalement utilisé la méthode colorimétrique de Tschelinzeff et Nikitin (81) qui repose sur la formation de difurfurylidène-acétone et qui permet le dosage en présence d'autres cétones, alcools, acides et aldéhydes. La comparaison des teintes s'effectue au colorimètre. Des essais effectués avec des solutions étalons, il résulte que l'erreur est inférieure à 5 %.

DIÈNES OBTENUS ET ÉTUDIÉS

1° Diméthyl-2.4 pentadiène-2.4 (C₇H₁₂)

Très volatil, odeur d'essence de pétrole.



$$\begin{array}{l} \text{Eb}_{754} = 91,2-91,05 ; \qquad d_4^{20} = 0,7398 \\ n_D^{15,4} = 1,4445 ; \qquad n_D^{20} = 1,4418 ; \qquad n_D^{25} = 1,4390 \end{array}$$

Réfraction moléculaire :

Calculée = 33,59 ; trouvée = 34, 35 ; exaltation = + 0,76.

Analyse :

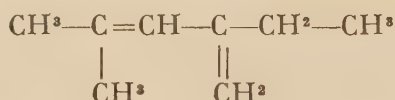
Calculé pour C₇H₁₂ : P.M. = 96 ; C % = 87,5 ; H % = 12,5.
 Trouvé : P.M. = 97,1 ; C % = 87,3 ; H % = 12,6.

Ozonolyse :

Substance	0,630 gr. soit $\frac{6,56}{1.000}$	de moléc. gr.
Trouvé : Formol	$\frac{4,21}{1.000}$	} soit $\frac{6,23}{1.000}$ de molécule gr.
Acide formique	$\frac{2,02}{1.000}$	
Acétone.....	$\frac{6,42}{1.000}$	

2° Méthyl-2 méthène-4 hexène-2 (C⁸H¹⁴)

Odeur d'essence de pétrole.



Eb ₇₅₂ = 113-113°5	d ₀ ^o = 0,7789	d ₄ ^{18,8} = 0.7660
n _D ⁴⁴ = 1.4487	n _D ^{18,8} = 1.4444	n _D ^{25,4} = 1.4408

Réfraction moléculaire :

Calculée = 38,21 ; trouvée = 38,21 ; exaltation : nulle.

Analyse :

Calculé pour C⁸H¹⁴ : P. M. = 110; C % = 87,27; H % = 12,72.
 Trouvé : P. M. = 106,4; C % = 87,28; H % = 12,80.

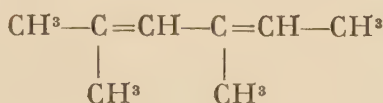
Ozonolyse :

Substance.....	0,666 gr. soit $\frac{6,05}{1.000}$	de moléc. gr.
Trouvé : Formol	$\frac{3,12}{1.000}$	} soit $\frac{6,57}{1.000}$ de molécule gr.
Acide formique ...	$\frac{2,45}{1.000}$	

Acétone $\frac{5,97}{1.000}$ de molécule gr.
 Gaz carbonique .. néant

3° Diméthyl-2.4 hexadiène-2.4 (C⁸ H¹⁴)

Odeur d'essence de pétrole.



Eb₇₅₂ = 116° d₀^o = 0,7725 d₄^{8.2} = 0,7663
 n_D^{8.2} = 1.4540 n_D²² = 1.4465 n_D³⁶ = 1.4389

Réfraction moléculaire :

Calculée = 38,21 ; trouvée = 38,91 ; exaltation = + 0,70.

Analyse :

Calculé pour C⁸H¹⁴ : P. M. = 110 ; C % = 87,27 ; H % = 12,72.
 Trouvé : P. M. = 108 ; C % = 87,40 ; H % = 12,78.

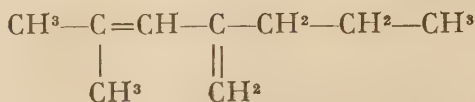
Ozonolyse :

Substance 0,693 gr. soit $\frac{6,3}{1.000}$ de molécule gr.
 Trouvé : Formol néant
 Acide formique .. $\frac{0,7}{1.000}$ de molécule gr.
 Gaz carbonique .. néant

Aldéhyde acétique caractérisée par le point de fusion de la semicarbazone obtenue : F = 163 (82).

4° Méthyl-2 méthène-4 heptène-2 (C⁹H¹⁶)

Odeur très faible.



$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{750} = 134-135^\circ & d_0^\circ = 0,7785 & d_4^5 = 0,7752 \\ n_D^5 = 1.4552 ; & n_D^{14,8} = 1.4501 ; & n_D^{31,8} = 1.4413 \end{array}$$

Réfraction moléculaire :

Calculée = 42,82 ; trouvée = 43,47 ; exaltation = + 0,65.

Analyse :

Calculé pour C⁹H¹⁶ : P. M. = 124 ; C % = 87,09 ; H % = 12,90.

Trouvé : P. M. = 121,2 ; C % = 87,0 ; H % = 13,08.

Ozonolyse :

Substance 0,530 gr. soit $\frac{4,27}{1.000}$ de molécule gr.

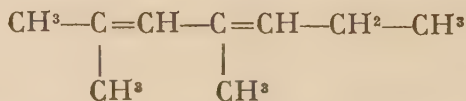
Trouvé : Formol $\frac{1,84}{1.000}$ } soit $\frac{4,20}{1.000}$ de molécule gr.

Acide formique .. $\frac{2,40}{1.000}$

Gaz carbonique .. néant

5° Diméthyl-2.4 heptadiène-2.4 (C⁹H¹⁶)

Odeur très faible.



$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{750} = 137,5-139^\circ & d_0^\circ = 0,7780 & d_4^{4,4} = 0,7750 \\ n_D^{4,4} = 1.4587 ; & n_D^{14,8} = 1.4534 ; & n_D^{32} = 1.4448 \end{array}$$

Réfraction moléculaire :

Calculée = 42,82 ; trouvée = 43,72 ; exaltation = + 0,90.

Analyse :

Calculé pour C^9H^{16} : P. M. = 124 ; C % = 87,09 ; H % = 12,90.

Trouvé : P. M. = 124,3 ; C % = 87,16 ; H % = 13,10.

Ozonolyse :

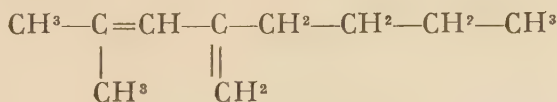
Substance 0,612 gr. soit $\frac{4,93}{1.000}$ de molécule gr.

Trouvé : Formol	néant	} soit $\frac{0,25}{1.000}$ de molécule gr.
Acide formique ..	$\frac{0,25}{1.000}$	
Gaz carbonique ..	néant	

Aldéhyde propionique caractérisée par la p. nitrophénylhydrazone F = 124° (83).

6° Méthyl-2 méthène-4 octène-2 ($C^{10}H^{18}$)

Odeur légèrement fruitée.



Eb _{7,6} = 152,5-152°75	d ₄ ²⁰ = 0,7860	d ₄ ^{20,8} = 0,7790
n _D ^{20,8} = 1.4536	n _D ¹⁹ = 1.4490	n _D ^{26,2} = 1.4454

Réfraction moléculaire :

Calculée = 47,446 ; trouvée = 47,95 ; exaltation = + 0,504.

Analyse :

Calculé pour $C^{10}H^{18}$: P. M. = 138 ; C % = 86,95 ; H % = 13,04.

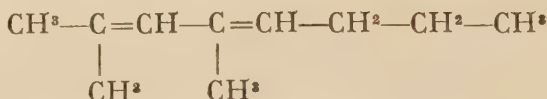
Trouvé : P. M. = 134,3 ; C % = 86,80 ; H % = 12,95.

Ozonolyse :

Substance	0,576 gr. soit	$\frac{4,17}{1.000}$	de molécule gr.
Trouvé : Formol	$\frac{1,82}{1.000}$	} soit $\frac{4,10}{1.000}$	de molécule gr.
Acide formique ..	$\frac{2,28}{1.000}$		
Gaz carbonique ..	néant		

7° Diméthyl-2.4 octadiène-2.4 (C¹⁰ H¹⁸)

Odeur légèrement fruitée.



Eb ₇₅₆ = 159,5-160°	d ₀ ^o = 0,7871	d ₄ ^{9,8} = 0,7802
n _D ^{9,8} = 1.4558	n _D ¹⁹ = 1,4512	n _D ^{26,4} = 1.4475

Réfraction moléculaire :

Calculée = 47,44 ; trouvée = 48,11 ; exaltation = 0,67.

Analyse :

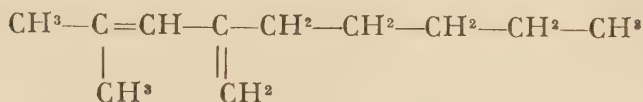
Calculé pour C¹⁰H¹⁸ : P. M. = 138 ; C % = 86,95 ; H % = 13,04.
 Trouvé : P. M. = 135 ; C % = 87,21 ; H % = 13,27.

Ozonolyse :

Substance	0,608 gr. soit	$\frac{4,40}{1.000}$	de molécule gr.
Trouvé : Formol	néant	} soit $\frac{0,2}{1.000}$	de molécule gr.
Acide formique ..	$\frac{0,2}{1.000}$		
Gaz carbonique ..	néant		

8° **Méthyl-2 méthène-4 nonène-2** (C¹¹ H²⁰)

Liquide tachant un peu le papier, odeur fruitée.



$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{749} = 172,5-173^{\circ} & d_o^{\circ} = 0,7933 & d_4^{10} = 0,7862 \\ n_D^{10} = 1,4556 & n_D^{18} = 1,4519 & n_D^{25} = 1,4485 \end{array}$$

Réfraction moléculaire :

Calculée = 52,06 ; trouvée = 52,56 ; exaltation = + 0,50.

Analyse :

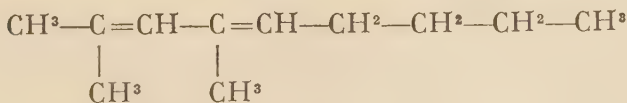
Calculé pour C¹¹H²⁰ : P. M. = 152 ; C % = 86,84 ; H % = 13,15.
Trouvé : P. M. = 148,3 ; C % = 86,80 ; H % = 13,08.

Ozonolyse :

$$\begin{array}{ll} \text{Substance} \dots\dots\dots & 0,642 \text{ gr. soit } \frac{4,22}{1,000} \text{ de molécule gr.} \\ \text{Trouvé : Formol} \dots\dots\dots & \left. \begin{array}{l} \frac{3,61}{1,000} \\ \frac{0,44}{1,000} \end{array} \right\} \text{ soit } \frac{4,05}{1,000} \text{ de molécule gr.} \\ \text{Acide formique} \dots\dots & \end{array}$$

9° **Diméthyl-2.4 nonadiène-2.4** (C¹¹ H²⁰)

Liquide tachant un peu le papier, odeur fruitée.



$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{749} = 175-176^{\circ} & d_o^{\circ} = 0,7925 & d_4^{10} = 0,7853 \\ n_D^{10} = 1,4564 & n_D^{18} = 1,4527 & n_D^{25} = 1,4495 \end{array}$$

Réfraction moléculaire :

Calculée = 52,06 ; trouvée = 52,70 ; exaltation = + 0,64.

Analyse :

Calculé pour $C^{11}H^{20}$: P. M. = 152 ; C % = 86,84 ; H % = 13,15.

Trouvé : P. M. = 151,1 ; C % = 86,60 ; H % = 13,04

Ozonolyse :

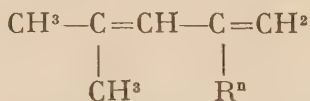
Substance 0,704 gr. soit $\frac{4,63}{1.000}$ de molécule gr.

Trouvé : Formol néant

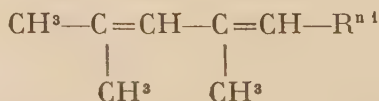
Acide formique .. $\frac{0,6}{1.000}$ } soit $\frac{0,6}{1.000}$ de molécule gr.

Remarque sur les propriétés optiques de ces diènes.

La comparaison des réfractions moléculaires des diènes ci-dessus, fait apparaître nettement la diminution de l'exaltation chez les carbures méthéniques, ce qui vérifie les remarques d'Anwers et Eisenlohr sur l'influence perturbatrice des substitutions sur les atomes d'un système conjugué. Il résulte aussi de ces résultats que la perturbation apportée (diminution de l'exaltation) est plus grande dans le cas d'une substitution sur un atome central que sur un atome terminal, puisque dans les carbures méthéniques I, il y a deux substituants (CH^3) sur un carbone terminal du système et un substituant (R^n) sur un carbone central ; tandis que pour le diène isomère II (possédant la plus forte exaltation), il y a trois substituants sur les carbones terminaux et un substituant (CH^3) sur un carbone central.



I



II

CINQUIÈME PARTIE

PRÉPARATIONS DE QUELQUES DÉRIVÉS DES DIÈNES

J'avais l'intention d'étudier dans ce chapitre certaines réactions de condensation des diènes, ainsi que les composés qu'elles permettent d'obtenir avec les carbures précédemment décrits.

Il m'a été impossible de réaliser ce programme pour les raisons indiquées au début de ce travail. En dehors de l'hydrogénation effectuée pour tous les diènes, les autres études n'ont porté exclusivement que sur le diméthyl-2.4 pentadiène-2.4.

J'étudierai donc successivement :

- A. Hydrogénation des diènes ;
- B. Condensation avec le thiocyanogène (Rhodanisation) ;
- C. Condensations diéniques : 1° avec l'anhydride maléique,
2° avec la benzoquinone,
3° avec la naphtoquinone ;
- D. Condensation avec l'oxygène.

A. HYDROGÉNATION DES DIÈNES.

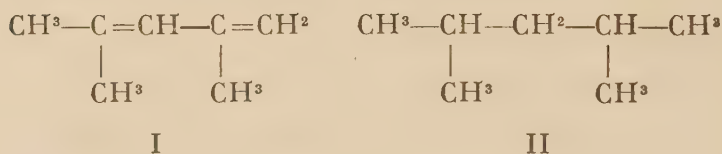
L'hydrogénation a été effectuée par le procédé classique au noir de platine. Cette opération est simple, elle a été parfaitement mise au point par Vavon et ses élèves (84) et je ne donnerai aucun détail sur le mode opératoire employé, qui reproduit fidèlement les indications de l'auteur.

J'ai généralement opéré sur un tiers de molécule gramme en utilisant 3 grammes de noir de platine. Les quantités d'hydrogène fixées et les rendements furent théoriques.

Composés obtenus.

Ainsi qu'il est normal, l'hydrogénation ne m'a donné qu'un seul carbure pour chaque paire de diènes isomères. D'autre part, j'ai constaté que l'hydrogénation des fractions voisines des carbures purs ou comprises entre ceux-ci, donnait toujours un seul et même carbure saturé avec un rendement de 100 %. Ceci prouve manifestement qu'en plus des isomères isolés, il en existe d'autres, ou que ceux-ci forment des mélanges de séparation impossible.

1° A partir du diméthyl-2.4 pentadiène-2.4 (I) on obtient le diméthyl-2.4 pentane (II)



Ce carbure a déjà été obtenu par des voies diverses. G. Edgar et C. Calingaert (85), G. Chavanne et K. de Graef (86) l'ont préparé par déshydratation du diméthyl-2.4 pentanol, puis par hydrogénation du diméthylpentène obtenu.

G. Chonin (87) transforme tout d'abord le diméthyl-pentanol en iodure, qu'il déshydrate ensuite par une ébullition prolongée.

Konowalow (88) traite l'alcool à 200° par l'acide iodhydrique en présence de phosphore rouge.

B.-K. Mékejkovsky (89) ne donne aucun détail sur la préparation du carbure qu'il signale dans une étude sur la dimérisation du diméthyl-2.4 pentadiène qu'il nomme triméthyl-1.1.3 butadiène.

Kisner (90) obtient le diméthylpentane par coupure du méthylisopropylcyclopropane par un processus assez compliqué.

Enfin H.-I. Waterman et W.-J.-C. de Kok (67) hydrogènent le diméthyl-2.4 pentadiène. Le tableau ci-dessous groupe les différentes constantes de ces auteurs.

Auteurs	Eb.	H.	n_D	t	d	t
G. Edgar et C. Calingaert.....	80°8		1.38233	20°	0,6745	20° 4°
G. Chavanne et K. de Graef.....	80°8	760	1.3814	20°	0,6731	20° 4°
G. Chonin	83°-84°	764	1.3825	20°	0,6805	20° 4°
Konowalow	83°-84°	749	1.38477	22°	0,6879	22° (°)
B.-K. Mekejkowsky	83°5-84°5	769	1.38271	20°	0,6811	20° 4°
Kisner	84°5-86°	756	1.3865	20°	0,6875	20° 0°
H.-I. Waterman et W.-J.-C. de Kok	78°9-80°		1.38256	20°	0,6742	20° 4°

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{758} &= 80,5-81^\circ & d_4^{20,2} &= 0,6742 \\ n_D^{9,5} &= 1.3880 & n_D^{20,2} &= 1.3824 & n_D^{26} &= 1.3794 \end{aligned}$$

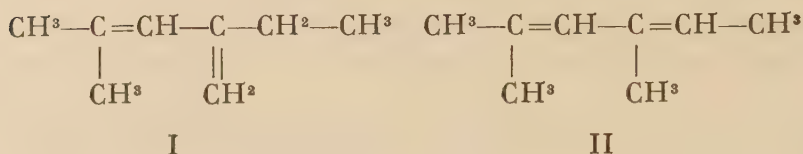
Réfraction moléculaire :

$$\text{Calculée} = 34,52 ; \text{trouvée} = 34,59.$$

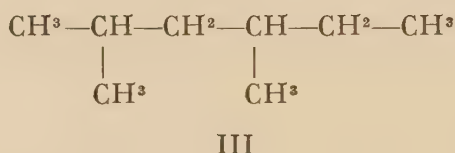
Analyse :

$$\begin{aligned} \text{Calculé pour } C^7H^{16} : \text{P. M.} &= 100 ; C \% = 84 \% ; H \% = 16 \% \\ \text{Trouvé : P. M.} &= 98,8 ; C \% = 83,81 \% ; H \% = 16,06 \% \end{aligned}$$

2° A partir du méthyl-2 méthène-4 hexène-2 (I) et du diméthyl-2.4 hexadiène-2.4 (II)



on obtient le diméthyl-2.4 hexane (III)



$$\begin{array}{lll}
 \text{Eb}_{750} = 108^\circ & d_0^0 = 0,7155 & d_4^{13,2} = 0,7064 \\
 n_D^{13,2} = 1.3990 & n_D^{19} = 1.3962 & n_D^{28} = 1.3919
 \end{array}$$

Réfraction moléculaire :

$$\text{Calculée} = 39,14 ; \text{trouvée} = 39,08.$$

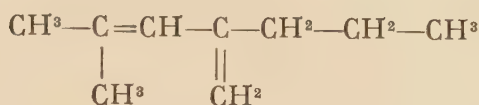
Analyse :

Calculé pour C^8H^{18} : P. M. = 114 ; C % = 84,22 ; H % = 15,78.
 Trouvé : P. M. = 112,3 ; C % = 84,20 ; H % = 15,81.

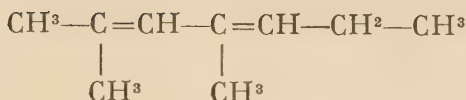
Tuot (93) a préparé ce carbure et les deux suivants par hydrogénation du carbure monoéthylénique correspondant du type diméthylhexène. J'indique pour chaque carbure les constantes données par cet auteur.

$$\text{Eb}_{750} = 108^\circ ; \qquad n_D^{20} = 1.3950$$

3° A partir du méthyl-2 méthène-4 heptène-2 (I) et du diméthyl-2.4 heptadiène-2.4 (II)

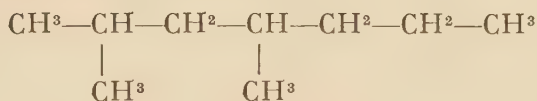


I



II

on obtient le diméthyl-2.4 heptane (III)



$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{751} = 131^{\circ} & d_0^0 = 0,7305 & d_4^{10,8} = 0,7227 \\ n_D^{10,8} = 1,4081 & n_D^{24} = 1,4033 & n_D^{33,2} = 1,3974 \end{array}$$

Réfraction moléculaire :

$$\text{Calculée} = 43,76 ; \text{trouvée} = 43,80$$

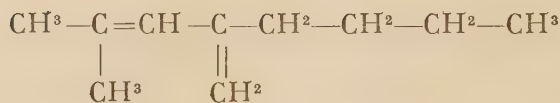
Analyse :

Calculé pour C^8H^{20} : P. M. = 128 ; C % = 84,37 ; H % = 15,62.

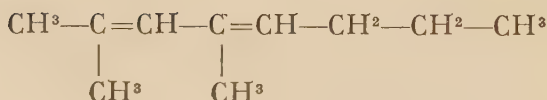
Trouvé : P. M. = 130 ; C % = 84,29 ; H % = 15,68.

selon Tuot : $\text{Eb}_{749} = 130^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4025$.

4° A partir du méthyl-2 méthène-4 octène-2 (I) et du diméthyl-2.4 octadiène-2.4 (II)

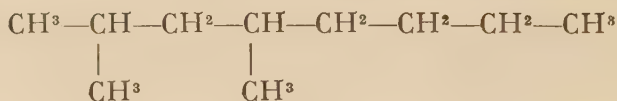


I



II

on obtient le diméthyl-2.4 octane (III)



III

$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{76.6} = 152^{\circ} & d_4^0 = 0,7445 & d_4^3 = 0,7364. \\ n_D^8 = 1.4156 & n_D^{48} = 1.4109 & n_D^{31,2} = 1.4045. \end{array}$$

Réfraction moléculaire :

$$\text{Calculée} = 48,38 ; \text{trouvée} = 48,40.$$

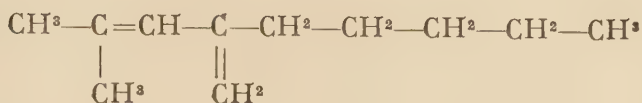
Analyse :

Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}$: P. M. = 142 ; C % = 84,50 ; H % = 15,49.

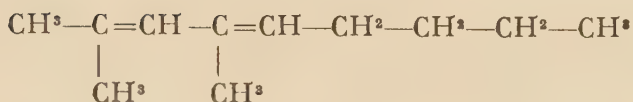
Trouvé : P. M. = 141 ; C % = 84,56 ; H % = 15,51.

Selon Tuot : $\text{Eb}_{74.6} = 152,5$; $n_D^{20} = 1.4090$.

5° A partir du méthyl-2 méthène-4 nonène-2 (I) et du diméthyl-2.4 nonadiène-2.4 (II)

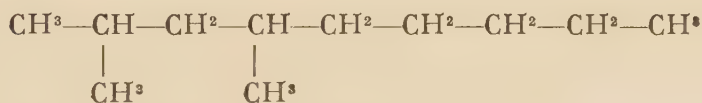


I



II

on obtient le diméthyl-2.4 nonène (III)



III

$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{75.6} = 172^{\circ} & d_0^0 = 0,7503 & d_4^{10} = 0,7430 \\ n_D^{10} = 1,4200 & n_D^{19} = 1,4160 & n_D^{26} = 1,4130 \end{array}$$

Réfraction moléculaire :

$$\text{Calculée} = 53,17 ; \text{trouvée} = 52,99.$$

Analyse :

$$\begin{array}{l} \text{Calculé pour } \text{C}^{11}\text{H}^{24} : \text{P. M.} = 156 ; \text{C} \% = 84,61 ; \text{H} \% = 15,38. \\ \text{Trouvé} : \text{P. M.} = 153 ; \text{C} \% = 84,47 ; \text{H} \% = 15,42. \end{array}$$

B. CONDENSATION AVEC LE THIOCYANOGENÈ.

Söderback (92), Kaufmann (93) et d'autres ont remarqué que le thiocyanogène se fixe sur les doubles liaisons en donnant généralement des composés d'addition bien cristallisés. H.-A. Bruson et W.-A. Calvert (94) ont étudié l'action du thiocyanogène sur les diènes dans le but de préparer des dérivés stables, bien cristallisés et caractéristiques de chaque carbure.

Selon ces auteurs, la seule difficulté que présente cette réaction est due à la rapide polymérisation du thiocyanogène en dithiocyanogène, polymérisation plus rapide, même à 0°, que ne l'est la fixation sur la double liaison. C'est pour cette raison que, selon eux, on ne peut préparer des thiocyanates par action du carbure sur une solution benzénique de thiocyanogène préparée d'avance par action du brome sur le thiocyanate de plomb. Les auteurs prétendent, par contre, qu'en produisant le thiocyanogène à l'état naissant, en présence de carbure, selon la méthode de Kaufmann et Ehring (95), la fixation sur le carbure se fait régulièrement à + 5° et qu'on obtient des produits cristallisés à point de fusion net.

On n'obtient pas, paraît-il, de tétrathiocyanate, mais seulement un dithiocyanate sans que les auteurs donnent de précisions sur la position des substituants. Le mode opératoire indiqué par Bruson et Calvert est simple : « 10 cc. d'isoprène dissous dans 35 cc. d'acide acétique cristallisable sont ajoutés à une solution de 36 gr. de thiocyanate de sodium dissous dans 335 cc. d'acide acétique cristallisable. Dans le mélange, refroidi à 5-6°, on verse goutte à goutte une solution de 11 cc. de brome dissous dans 65 cc. d'acide acétique cristallisable et on agite vigoureusement la solution de thiocyanate. On opère dans l'obscurité, afin de réduire au minimum la polymérisation du thiocyanogène.

Après l'addition de la solution de brome, ce qui demande environ quinze minutes, le mélange est bouché et maintenu douze heures à la glacière. Le précipité jaune de thiocyanogène polymérisé est filtré et lavé avec 50 cc. d'acide acétique glacial. Le liquide de lavage mélangé avec le filtrat est dilué de deux volumes d'eau, puis rendu alcalin par addition d'un excès de

carbonate de sodium solide. Il se sépare une matière visqueuse, jaunâtre ; on la lave avec de l'eau froide, on la dissout dans 50 cc. de benzène froid et on filtre. Le filtrat additionné de 100 cc. de ligroïne froide, puis agité, laisse cristalliser des plaques brillantes ».

En respectant les concentrations données par Bruson et Calvert d'une part, Kaufmann et Oehring d'autre part, compte tenu des poids moléculaires, j'ai préparé les solutions suivantes :

I	{ Diméthylbutadiène	15 gr.
	{ Acide acétique	75 cc.
II	{ Thiocyanate de sodium	14 gr.
	{ Acide acétique	115 cc.
III	{ Brome	2,5 cc.
	{ Acide acétique	15 cc.

On opère dans l'obscurité. Les solutions I et II sont mélangées, puis on ajoute III en quinze minutes, à l'aide d'un tube à brome, en opérant vers + 5°. La température monte. En la maintenant à + 5°, le mélange se prend rapidement en masse, malgré la présence du carbure et du thiocyanate. En se conformant ensuite aux indications données par Bruson et Calvert pour extraire le thiocyanate de la masse réactionnelle, on n'obtient qu'une grande quantité de dithiocyanogène (*) et une résine qu'on ne peut purifier.

J'ai fait de nombreux essais suivant cette méthode en remplaçant le thiocyanate de sodium par celui de potassium, l'acide acétique anhydre par de l'acide acétique dilué cristallisant vers + 5°, en opérant vers 15°, en faisant varier les concentrations, sans aucun résultat. Il semble y avoir simplement résinification du carbure sans fixation de thiocyanogène.

Cette réaction doit être possible cependant, puisque, selon E. Muller et A. Freytag (96) on obtient des aiguilles de 1-4 dirho-

(*) (CNS)² fusible à —2°, —3°, et se décomposant à la température ordinaire en se colorant en jaune puis en rouge.

dobutène en envoyant des vapeurs de butadiène dans une solution éthérée de thiocyanogène à la température ordinaire.

« On prépare, disent-ils, une solution éthérée de thiocyanogène (en partant de 40 gr. de thiocyanate de mercure et de 40 gr. de brome anhydre dans 100 cc. d'éther également anhydre). Pendant une heure, on y fait passer un fort courant de butadiène. »

Ce mode opératoire doit être incomplet, car en s'y conformant rigoureusement et quelle que soit la température choisie (les auteurs disent température ordinaire), le brome réagit sur l'éther anhydre. Vers 0°, on obtient les aiguilles orangées du dérivé bromé $C^4H^{10}OBr^3$ (97) et à une température plus élevée, la décomposition de ce bromure se déclanche en donnant différents produits dont l'acide bromhydrique, ce qui enlève tout espoir de réaliser convenablement la condensation du thiocyanogène et du carbure.

J'ai opéré en solution benzénique, en respectant les proportions indiquées, sans obtenir de résultats bien nets. La réaction donne toujours naissance à une grande quantité de dithiocyanogène (CNS)². Il est manifeste que, dans ces conditions, le thiocyanogène se dimérise plus vite qu'il ne se fixe sur la double liaison.

Afin d'obtenir une solution aussi stable que possible de thiocyanogène libre, j'ai suivi le mode préparatoire de Soderbäck (92) dans lequel on fait agir, à très basse température, une solution sulfocarbonique d'halogène sur le thiocyanate de mercure (*), de plomb ou d'argent.

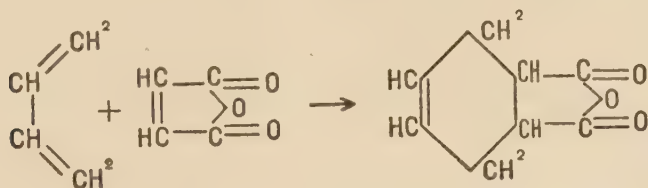
En opérant vers —60°, j'ai pu préparer une solution stable de thiocyanogène libre, abandonnant comme l'indique Soderbäck, des cristaux blancs de thiocyanogène. En introduisant dans cette solution le carbure en solution sulfocarbonique, et en laissant le mélange se réchauffer très lentement, on n'obtient à nouveau que du dithiocyanogène. J'ai donc finalement abandonné cette condensation.

(*) Le thiocyanate mercurique était lui-même préparé par double décomposition entre des solutions aqueuses de nitrate mercurique et de thiocyanate de potassium, ce qui donne des cristaux incolores, en aiguilles groupées (99).

C. CONDENSATIONS DIÉNIQUES.

Les propriétés additives de l'anhydride maléique, mises en évidence par Diels et Alder, ont permis la préparation de nombreux produits de condensation avec des combinaisons possédant un système de doubles liaisons conjuguées, en particulier avec le butadiène et certains de ses dérivés méthylés.

Avec le butadiène, l'anhydride maléique se fixe en 1-4 avec dégagement de chaleur et en donnant l'anhydride *cis* Δ_4 -tétrahydro-o-phthalique.



Diels et Alder ont montré, que de nombreux composés, auxquels ils ont donné le nom de philodiènes, peuvent être opposés aux diènes pour tenir le rôle de l'anhydride maléique dans la synthèse diénique. Parmi ceux-ci, il y a lieu de faire une place spéciale à la p. quinone et à la naphtoquinone par suite de l'intérêt que présentent les produits de condensation obtenus.

Le principe de la synthèse diénique, les conditions expérimentales, les applications et les travaux auxquels elle a donné naissance, ont été exposés d'une façon très détaillée par R. Delaby (100).

Il était intéressant de préparer les produits de condensation pouvant être obtenus à partir des différents diènes que j'ai décrits et de divers philodiènes ; c'est pourquoi j'ai étudié successivement les condensations suivantes ;

1° avec l'anhydride maléique ;

2° avec la benzoquinone ;

3° avec la naphtoquinone.

1° Condensation avec l'anhydride maléique.

O. Diels et K. Alder (101) pour condenser le diméthyl-1.4 butadiène et l'anhydride maléique, opèrent de la façon suivante : 3,6 gr. de carbure sont mélangés avec 5,5 gr. d'anhydride maléique en solution benzénique. La réaction est marquée par un échauffement notable. Après vingt-quatre heures, le benzène est évaporé, d'abord à l'air, puis dans le vide. Le résidu cristallin est traité par l'eau bouillante, il fond en donnant une huile se solidifiant par refroidissement dans la glace. Par recristallisation dans la ligroïne, on obtient des aiguilles fondant à 95-96°.

Il résulte de la comparaison des poids de substances mis en œuvre, que les auteurs utilisent un excès d'anhydride maléique d'un tiers environ.

Dans mes premiers essais, j'éprouvais une certaine difficulté à réaliser cette condensation avec de bons rendements. La masse réactionnelle obtenue était visqueuse, difficile à purifier et le rendement ne dépassait pas 20 %. Par contre, en opérant à l'abri de l'air et d'une lumière trop vive, les rendements ont atteint 80-90 %.

Voici donc le mode opératoire suivi : 6,5 gr. d'anhydride maléique (*) (1/15 de molécule gramme) sont dissous dans 40 cc. de benzène anhydre. La solution filtrée est recueillie dans une fiole conique de 100 cc. préalablement remplie d'azote. On introduit ensuite un volume de carbure mesuré à la pipette, correspondant

(*) J'ai utilisé pour ces condensations de l'anhydride maléique Prolabo spécial pour ces réactions. Il est à noter que la solubilité de l'anhydride maléique dans le benzène varie suivant les échantillons. A l'ouverture du flacon elle est de 100 %, mais après quelques semaines, elle est incomplète par suite de la transformation en acide maléique, ce qui entraîne la nécessité de filtrer la solution benzénique avant l'addition du carbure. La recristallisation préalable de l'anhydride maléique dans le chloroforme n'offre aucun avantage. Les cristaux d'anhydride obtenus sont très fins et s'ils ne sont pas utilisés aussitôt, ils se transforment très rapidement en acide.

à 1/20 de molécule-gramme. Si la solution benzénique et le carbure sont en équilibre de température, on peut, en utilisant un thermomètre à 1/50 de degré, constater au moment du mélange, une notable élévation de température ; en même temps, la solution prend une coloration jaune pâle. La fiole conique est bouchée, agitée quelques minutes, puis abandonnée à l'abri de la lumière au moins une semaine.

La solution benzénique est alors évaporée à froid, dans un cristalliseur, à l'air, puis dans le vide. On obtient une masse cristalline contenant : le produit cherché, l'excès d'anhydride maléique, un peu d'acide maléique et d'acide fumarique. Le résidu cristallin est trituré avec de l'eau froide. L'anhydride maléique se transforme immédiatement en acide soluble dans l'eau. On essore et on sèche. La masse débarrassée de l'anhydride maléique et des acides est parfaitement séchée, puis épuisée à la ligroïne. La solution ligroïnique filtrée laisse sur le filtre un peu d'acides maléique et fumarique ainsi que des traces d'acide provenant de l'anhydride de condensation. La solution ligroïnique est évaporée, le résidu est à nouveau trituré avec de l'eau froide afin d'enlever les dernières traces d'anhydride ; on essore et on sèche. On cristallise enfin dans la ligroïne.

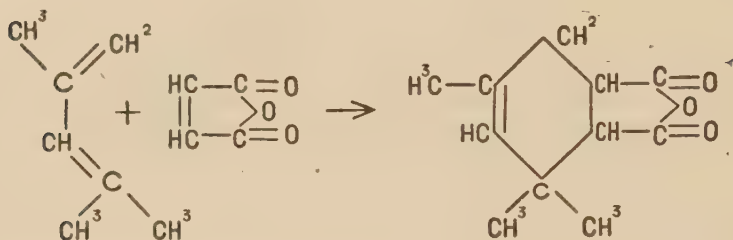
Passage à l'acide correspondant.

On pèse, dans un petit ballon, 1/100 de molécule gramme d'anhydride, on ajoute 40 cc. (2/100 molécule gramme) d'une solution de soude N/2 ; on chauffe au bain-marie une heure. Après refroidissement, on ajoute 40 cc. d'acide sulfurique N/2, on épuise à l'éther. La solution étherée séchée, puis évaporée, abandonne les cristaux d'acide.

Produits obtenus :

α) avec le diméthyl-2.4 pentadiène-2.4

Anhydride triméthyl-3.3.5 Δ_4 -tétrahydro-o-phthalique



Belles aiguilles blanches fines et soyeuses : $F = 51^{\circ}5$, très solubles à froid dans l'alcool, l'éther, le benzène, solubles à chaud dans la ligroïne, peu solubles à froid. Insolubles dans l'eau froide, se transformant lentement en acide dans l'eau chaude.

Analyse :

Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$: P. M. = 194 ; C % = 68,04 ; H % = 7,21.

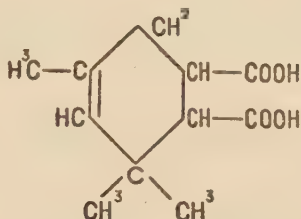
Trouvé : P. M. = 190 ; C % = 68,00 ; H % = 7,24.

Remarque :

Malgré la concordance des résultats analytiques avec la composition centésimale théorique, on peut être surpris de ce que le point de fusion ($51^{\circ}5$) soit compris dans l'intervalle des points de fusion donnés pour l'anhydride maléique, qui s'échelonnent de $50^{\circ}5$ (102) à 60° (103). En fait, les autres propriétés de ces deux corps diffèrent très nettement : en particulier, la vitesse de transformation en acide, très rapide dans l'eau chaude avec l'anhydride maléique, est très lente avec l'anhydride étudié. D'autre part, le point de fusion de ce composé n'a rien d'anormalement bas, puisque J. Gorine et O. Neumark (104) ont obtenu par condensation du

méthyl-2 pentadiène-1.3 avec l'anhydride maléique, l'anhydride diméthyl-3.5 Δ_4 -tétrahydro-o-phthalique dont le point de fusion est 56-57°.

Acide triméthyl-3.3.5 Δ_4 -tétrahydro-o-phthalique



Petits cristaux épais blanc crème : F = 200°5. Très solubles dans l'éther, l'alcool, le dioxane. Peu solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles à froid. Insolubles dans l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone, le benzène. On recristallise dans l'eau alcoolisée à 10-15 %.

Analyse :

Calculé pour $C^{11}H^{16}O^4$: P. M. = 212 ; C % = 62,26 ; H % = 7,54.

Trouvé : P. M. = 205 ; C % = 62,20 ; H % = 7,58.

Par suite de l'insolubilité dans le benzène, la cryoscopie a été faite dans le camphre par la méthode de K. Rast (105) en prenant 500 comme constante cryoscopique suivant les indications de J.-F. Durand (106).

Dérivés de l'acide triméthyl-3.3.5 Δ_4 -tétrahydro-o-phthalique

Préparation du sel d'argent.

2,12 gr. d'acide, soit 1/100 de molécule gramme sont dissous dans un petit excès de solution d'ammoniaque (10 cc. de solution à 22° Bé), on ajoute 10 cc. d'eau, on fait bouillir jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale. On filtre. On ajoute $\frac{2.01}{100}$ de molé-

cule gramme de nitrate d'argent en solution à 20 %. Il se forme un précipité caillebotté qu'on essore et qu'on lave. On sèche dans le vide sulfurique. Le sel insoluble ne peut être recristallisé dans l'eau.

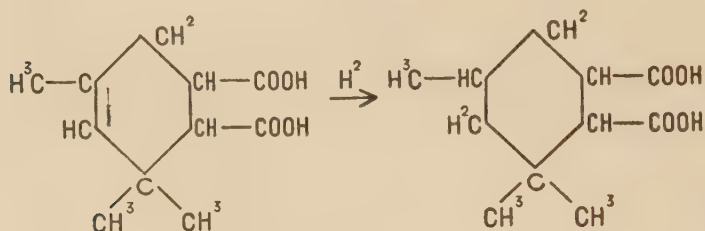
Analyse :

Calculé pour $C^{11}H^{14}O^4Ag^2$: Ag % = 50,70.

Trouvé : Ag % = 50,67.

Préparation de l'acide triméthyl-3.3.5 cyclohexane dicarbonique-1.2.

L'hydrogénation par le noir de platine de l'acide triméthyl-3.3.5 Δ_4 -tétrahydro-o-phthalique en solution dans l'éther, permet de fixer la quantité théorique d'hydrogène.



La solution filtrée, évaporée, abandonne des aiguilles réunies en touffes d'un blanc pur. On recristallise dans l'eau qui abandonne de petits cristaux brillants : $F = 157^\circ$. Très solubles à froid dans l'alcool et l'éther, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles à froid.

Par chauffage lent, l'acide se transforme en anhydride, ce qui explique l'impossibilité de trouver un point de fusion constant par la méthode de Thiele. Au bloc Maquenne, par contre, le point de fusion est net et fixe.

Analyse :

Calculé pour $C^{11}H^{18}O^4$: P. M. = 214 ; C % = 61,68 ; H % = 8,41.

Trouvé : P. M. = 210 ; C % = 61,65 ; H % = 8,43.

Préparation du sel d'argent.

Même mode opératoire que ci-dessus. Le sel obtenu ne peut être recristallisé dans l'eau, car il se décompose à l'ébullition. Il se présente sous forme d'une poudre fine, d'aspect un peu nacré.

Analyse :

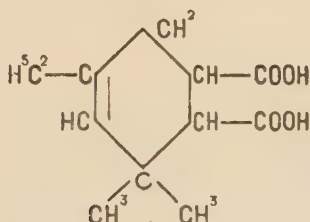
Calculé pour $C^{11}H^{16}O^4Ag^2$: Ag % = 50,46.

Trouvé : Ag % = 50,41.

b) avec le méthyl-2 méthène-4 hexène-2

La condensation avec l'anhydride maléique s'effectue normalement, mais l'anhydride obtenu ayant un point de fusion assez bas, il est préférable de le transformer en acide, plus facile à purifier.

Acide diméthyl-3.3 éthyl-5 Δ_4 -tétrahydro-o-phthalique



Petits cristaux blancs : F = 152°. Très solubles dans l'éther, l'alcool, le dioxane. Peu solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles à froid. Insolubles dans l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone, le benzène; on recristallise dans l'eau alcoolisée à 15 %.

Analyse :

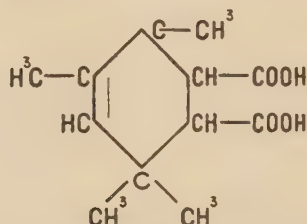
Calculé pour $C^{12}H^{18}O^4$: P. M. = 226 ; C % = 63,71 ; H % = 7,96.

Trouvé : P. M. = 218 ; C % = 63,66 ; H % = 8,01.

c) avec le diméthyl-2.4 hexadiène-2.4

On opère comme ci-dessus de façon à isoler l'acide.

Acide tétraméthyl-3.3.5.6 Δ_4 -tétrahydro-o-phthalique



Petits cristaux blancs. $F = 159^\circ$. La solubilité dans les différents solvants est comparable à celle de l'acide précédent.

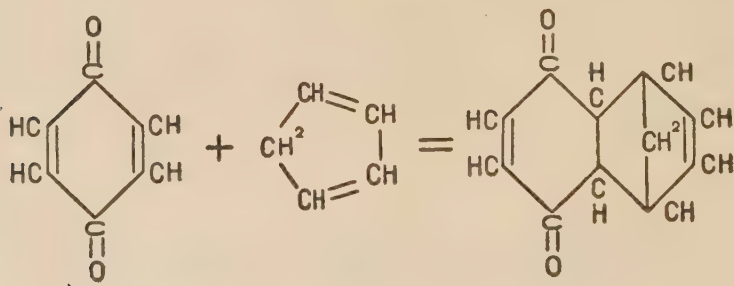
Analyse :

Calculé pour $C^{12}H^{18}O^4$: P. M. = 226 ; C % = 63,71 ; H % = 7,96.

Trouvé : P. M. = 220 ; C % = 63,64 ; H % = 8,00.

2° Condensation avec la benzoquinone :

W. Albrecht (107) avait cru obtenir une cyclopentadiène quinone en condensant le cyclopentadiène avec la p. quinone, sans être du reste bien certain de la constitution du produit obtenu. O Diels et K. Alder (108) montrèrent ultérieurement qu'il s'agissait d'un dérivé endométhylénique d'une hydro α naphtoquinone.



Ces auteurs et leurs collaborateurs (109) étudièrent ensuite la condensation de la quinone et de la naphtoquinone avec le butadiène et certains de ses dérivés méthylés.

Chang Kong Chuang et Chin Tsien Han (110) condensèrent le butadiène avec la toluquinone et la benzoquinone. Ces différents auteurs ne signalent pas de précautions spéciales pour obtenir de bons rendements, aussi je crois devoir indiquer qu'avec le diméthyl-2.4 pentadiène-2.4, par suite peut-être de son oxydabilité, il est impossible d'effectuer la condensation avec la benzoquinone cristallisée du commerce.

Un échantillon de diméthyl-2.4 pentadiène-2.4, se condensant très facilement avec la benzoquinone U.S. Prolabo, alors qu'il ne fournissait avec la benzoquinone cristallisée ordinaire qu'un produit résineux, j'ai été amené à constater que cette benzoquinone oxydait le carbure sous l'influence des traces de sels de manganèse (0,5 ‰) qu'elle contenait.

Il y a encore oxydation du diène par la quinone lorsqu'on veut condenser une molécule de carbure avec une molécule de quinone, quelles que soient les conditions de température dans lesquelles on opère.

Voici le mode opératoire suivi : dans une ampoule en pyrex, on introduit des quantités équimoléculaires de benzoquinone U.S. et de carbure. On scelle, puis on chauffe au bain-marie. Après trois heures de chauffage, on laisse refroidir. La solution limpide jaune pâle laisse déposer des cristaux mordorés, ayant l'apparence de la quinhydrone. Après recristallisation, les constantes physiques ($F = 171^\circ$) et l'analyse sont bien celles de la quinhydrone.

La quinhydrone, ayant pu se former par suite de la présence de traces d'humidité dans le carbure, cet essai fut recommencé à plusieurs reprises en apportant les plus grands soins au séchage des produits et de l'appareillage. On obtient toujours de la quinhydrone par chauffage prolongé (trois à six heures) au bain-marie.

En répétant ces essais à des températures croissantes, la solution obtenue après chauffage est de plus en plus colorée et visqueuse, tandis qu'il y a de moins en moins de quinhydrone.

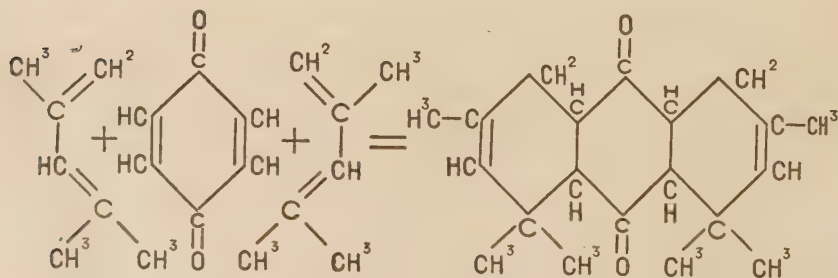
Par chauffage à 150° pendant trois heures, il n'y a plus de cristaux de quinhydrone, la masse est complètement résinifiée et on ne peut rien en extraire, ni par distillation, ni par cristallisation. Par sublimation à 140° sous 20 millimètres, on arrive à extraire des aiguilles brunâtres qui, convenablement purifiées, ont un point de fusion de 171-172°. Elles sont solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther. L'analyse et les réactions colorées montrent qu'il s'agit d'hydroquinone.

Il résulte donc de ces essais qu'il ne semble pas possible de condenser une molécule de quinone avec une seule molécule de carbure et qu'il y a oxydation de ce dernier, lorsque les proportions moléculaires de quinone et de carbure sont égales.

Il semble qu'il y ait d'abord formation d'hydroquinone qui se combine avec l'excès de quinone pour former de la quinhydrone. Pour des températures de condensation plus élevées, il y a de plus en plus d'hydroquinone et la proportion de quinone libre devenant insuffisante, on obtient de l'hydroquinone libre et une résine.

Cette formation d'hydroquinone est assez surprenante. Les produits utilisés étant rigoureusement anhydres, et le carbure ne contenant pas de peroxyde susceptible de former de l'eau lors du chauffage, il faut admettre que la quinone oxyde le carbure et que cette oxydation se fait sans libération de gaz, puisqu'à l'ouverture, il n'y a aucune pression dans le tube scellé.

Condensation de la benzoquinone (une molécule) avec le diméthyl-2.4 pentadiène-2.4 (deux molécules).



Des essais préliminaires m'ont conduit à adopter le mode opératoire suivant : dans une ampoule en pyrex, on introduit :

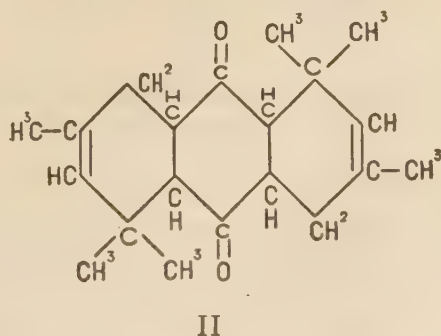
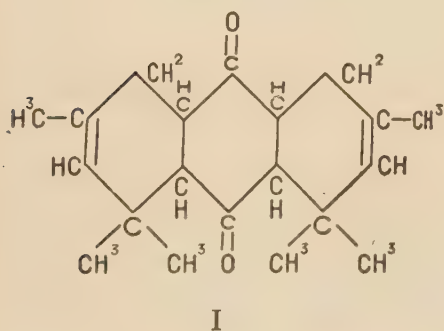
$\frac{1}{18}$ de molécule gramme de benzoquinone, soit 6 gr.

$\frac{2}{18}$ de molécule gramme de carbure, soit 10,66 gr.

L'ampoule est scellée, puis chauffée une heure au bain-marie, en agitant de temps en temps jusqu'à dissolution complète de la benzoquinone. On introduit alors l'ampoule dans une enveloppe en acier munie d'un bouchon à vis. L'ensemble est chauffé cinq heures au bain d'huile à 150°. Après refroidissement, on ouvre l'ampoule et, comme son contenu s'est pris en masse, on le réchauffe au bain-marie afin de pouvoir le vider. On rince ensuite à l'alcool bouillant. Par refroidissement, on obtient une abondante cristallisation de petites aiguilles blanches qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Quel que soit le solvant employé, on ne peut séparer de la masse réactionnelle qu'un seul composé par cristallisations fractionnées, alors qu'on devrait pouvoir en obtenir deux (I et II) sans compter les isomères stéréochimiques possibles.

Une étude systématique de l'influence de la durée et de la température de chauffage, n'a mis en évidence qu'une variation dans le rendement en produit cristallisé qui est maximum (40 % environ) dans les conditions indiquées. Le restant de la masse réactionnelle est constitué par une résine jaune dont on ne peut rien extraire.



Diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 $\Delta_{2.6}$ -octahydroanthraquinone-9.10

FORMULE I

Aiguilles incolores et transparentes formant des houppes : $F = 173^\circ$. Très solubles à froid dans l'éther, solubles dans le benzène, solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles à froid. Très peu solubles dans l'éther de pétrole.

Analyse :

Calculé pour $C^{20}H^{28}O^2$: P. M. = 300 ; C % = 80 ; H % = 9,33.

Trouvé : P. M. = 302 ; C % = 80,20 ; H % = 9,28.

Remarque :

Au cours de cette condensation de deux molécules de carbure avec une molécule de quinone, il se forme aussi de la quinhydrone. On peut mettre sa formation en évidence de la façon suivante : L'ampoule, remplie comme il est indiqué ci-dessus, est chauffée trois ou quatre heures au bain-marie. Par refroidissement, il se forme de longues aiguilles de quinhydrone qu'on a isolées et caractérisées par l'analyse. Dans un second essai, une ampoule ainsi traitée (dans laquelle apparaissent au refroidissement les aiguilles de quinhydrone) est ensuite chauffée au bain d'huile à 150° ; on trouve à l'ouverture le produit normal de condensation et la résine jaune sans trace de quinhydrone.

Il semble donc que la quinone joue dans une certaine mesure le rôle d'oxydant et détruit une partie de carbure en se transformant en hydroquinone qui se détruit ultérieurement.

Oxime de la diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 $\Delta_{2.6}$ -octahydroanthraquinone-9.10

Selon Goldschmidt (111) l'anthraquinone ne réagit sur l'hydroxylamine que fort lentement et vers 180° . Weyl (112) indique comme nécessaire un chauffage de plusieurs semaines sans préciser. Dans un essai effectué avec l'anthraquinone, j'ai chauffé en tube scellé au four électrique pendant trois semaines sans obtenir une

notable quantité d'antraquinone oxime. On pouvait craindre que cette difficulté d'oximation se retrouve dans la diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 $\Delta_{2,6}$ -octahydroantraquinone-9.10. En fait, elle ne se manifeste pas ; j'ai pu obtenir assez facilement la dioxime en chauffant en tube scellé pendant dix heures à 120° :

0,2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, avec 0,3 gr. de quinone et 0,5 gr. d'acétate de sodium le tout en dissolution dans 20 cc. d'alcool à 80°. A l'ouverture, on constate la formation de cristaux blancs qu'il suffit de laver à l'eau pour les débarrasser du chlorure de sodium et de l'excès de réactifs.

Les cristaux blancs obtenus sont peu solubles dans l'alcool chaud et insolubles à froid. Décomposition vers 250-260°.

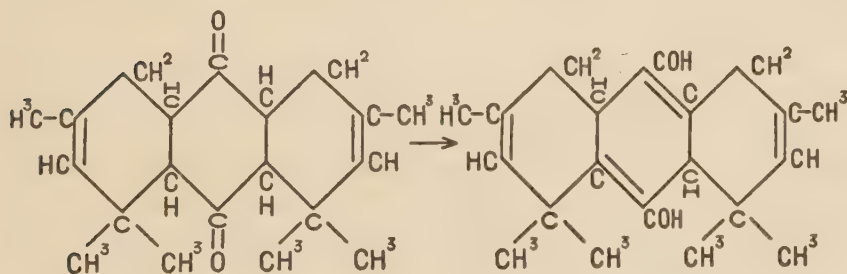
Analyse :

Calculé pour $C^{20}H^{30}N^2O^2$: N % = 8,48.

Trouvé : N % = 8,52.

Il s'agit donc bien de la dioxime de la diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 $\Delta_{2,6}$, octahydroantraquinone-9.10.

Passage de la diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 $\Delta_{2,6}$ -octahydroantraquinone à la diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 $\Delta_{2,6,9,10}$ -hexahydroantrahydroquinone.



O. Diels et K. Alder ont transformé la monobutadiène quinone en dihydronaphtohydroquinone de deux façons :

a) par une trace d'acide bromhydrique (113).

b) par chauffage d'une solution de monobutadiène quinone dans l'acide acétique, ce qui leur donne le diacétate de 1-4 dihydronaphtohydroquinone dont ils libèrent le composé hydroxylé par saponification.

J'ai essayé de réaliser cette isomérisation avec la diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 $\Delta_{2,6}$ -octahydroanthraquinone-9.10 par ces deux méthodes.

a) Selon O. Diels et K. Alder, « 3 gr. de monobutadiène quinone sont dissous dans 5 cc. d'acide acétique ; on ajoute une trace d'acide bromhydrique dissous dans l'acide acétique. Il se produit un échauffement énergique de la solution en même temps qu'apparaît une légère coloration et la solution se prend en une bouillie de cristaux blancs. On recristallise dans l'éther acétique ».

En opérant ainsi, je n'ai constaté aucune élévation de température et aucune modification ; le produit final est toujours identique à celui dont on est parti (forme quinonique) quelle que soit la température à laquelle l'isomérisation soit tentée.

b) Par la seconde méthode : préparation du diacétate et saponification de ce dernier, les résultats ne sont pas non plus ceux qui étaient désirés. O. Diels et K. Alder chauffent la quinone pendant trois à quatre heures avec de l'anhydride acétique au réfrigérant ascendant. Au refroidissement, la solution se prend en masse. Après recristallisation, l'hydroquinone est libérée par saponification.

Dans le cas présent, lorsqu'on chauffe vers 100° et pendant deux heures la diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 $\Delta_{2,6}$ -octahydroanthraquinone avec un grand excès d'anhydride acétique (1 gr. de quinone et 15 gr. d'anhydride), la solution jaunit légèrement.

On décompose ensuite l'excès d'anhydride acétique par addition d'eau ; il se dépose une masse jaunâtre dont on extrait facilement, par recristallisation dans l'alcool, des cristaux incolores dont le point de fusion est 174°.

La composition centésimale est exactement celle du produit initial et la détermination de l'indice de saponification montre qu'il n'y a aucun acétyle fixé. Cependant, si on extrait par épuisement à

l'éther le produit résultant de la saponification, on obtient, non pas la quinone primitivement soumise à l'acétylation, mais de jolis cristaux parallélipipédiques ; $F = 128^\circ$, composition centésimale toujours identique à celle du produit initial.

En tentant l'acétylation à 150° en tube scellé pendant cinq heures, on obtient directement les cristaux fondant à 128° , sans qu'il soit besoin de saponifier le produit d'acétylation par la potasse alcoolique.

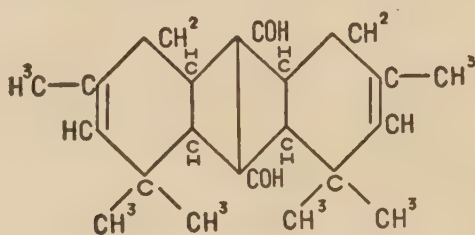
Enfin, en traitant la quinone initiale (1 gr.) par la potasse alcoolique (15 cc. KOH.N.) seule, pendant trois heures au bain-marie au réfrigérant ascendant, la solution jaunit et donne après neutralisation exacte par l'acide chlorhydrique $\frac{N}{2}$ un précipité blanc. Ce précipité lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'alcool, donne les mêmes cristaux parallélipipédiques dont le point de fusion est : 128° .

Ces cristaux sont particulièrement solubles dans les solvants organiques : éther, dioxane, éther de pétrole, alcool, benzène, acide acétique, dont on ne peut les extraire que par évaporation complète du solvant. On les purifie par cristallisation dans l'alcool à 50 %.

En résumé : l'action de l'anhydride acétique au-dessous de 130° permet d'obtenir un composé A ($F = 174^\circ$) tandis que, vers 150° ou sous l'action de la potasse seule, on obtient un composé B ($F = 128^\circ$). Il ne m'a pas été possible de déterminer les formules exactes des composés A et B isomères de la quinone dont on est parti ; en particulier, je n'ai pu mettre en évidence la présence de groupements hydroxyles. On ne peut ni acétyler, ni benzoyler par les méthodes habituelles ; le produit soumis à l'éthérification reste intact, ce qui doit résulter d'un empêchement stérique.

Hydrogénation de la diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 $\Delta_{2,6}$ -octahydro-anthraquinone-9.10

L'hydrogénation au noir de platine permet de fixer exactement une molécule d'hydrogène sur une molécule de quinone avec vraisemblablement obtention du composé.



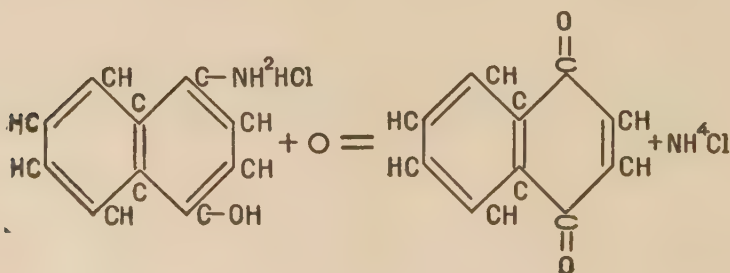
$$F = 215^{\circ}.$$

Un accident ne m'a pas permis de vérifier la formule de ce composé ni de poursuivre son étude.

3° Condensation avec la naphtoquinone.

Préparation de la naphtoquinone.

La naphtoquinone a été préparée par oxydation du chlorhydrate de 1.4 aminonaphtol par le mélange sulfochromique.



Le mode opératoire mis au point par J.-B. Conant et S.-A. Freeman (114) permet d'obtenir facilement la naphtoquinone brute avec le rendement qu'ils indiquent. Par contre, la sublimation de cette quinone dans un courant de vapeur surchauffée à 130° et sous pression réduite, qu'ils qualifient d'ennuyeuse, est beaucoup plus difficile à réaliser convenablement.

La sublimation ne se fait correctement que dans un intervalle de température assez restreint ($120-125^{\circ}$) ; il est difficile de régler le débit de vapeur de façon à rester dans cet intervalle. Le bain surchauffeur étant à 200° , le moindre ralentissement dans l'arrivée de la vapeur provoque une élévation de la température et la quinone se décompose très rapidement.

A la suite de mes essais, je crois qu'il est difficile de réaliser



Fig. VIII

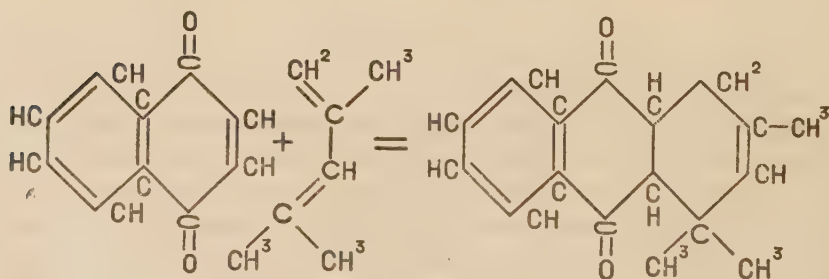
un appareil convenable avec les ressources habituelles d'un laboratoire, sans risquer le gaspillage d'une assez grande quantité de quinone brute ; c'est pourquoi sans doute J.-B. Conant et S.-A. Freeman recommandent son emploi sans sublimation. J'ai mis au point un procédé assez lent, mais qui permet d'obtenir sans difficulté un produit pur par simple sublimation dans un courant d'air. Dans les premiers essais, pour éviter tout risque d'oxydation de la quinone, la sublimation était faite avec rentrée d'azote mais cette précaution est inutile.

L'appareil (fig. VIII) se compose d'un tube en pyrex de 20 millimètres de diamètre et de 50 centimètres de long, sur lequel on monte un four électrique à résistance avec 2 mètres de fil de

nickel-chrome de $\frac{3}{10}$ de millimètre. On calorifuge comme à l'ordinaire avec du carton d'amiante. Le four a 20 centimètres de long. Une tubulure latérale permet l'arrivée d'un courant d'air dont on règle la vitesse par une pince à vis. Un thermomètre régulateur « Vertex » maintient la température constante à 1° près. A l'intérieur du tube de 20 millimètres, on en place un second en verre mince, entrant à frottement doux dans le premier. Ce tube est destiné à recevoir deux nacelles en pyrex remplies de naphtoquinone brute et placées comme il est indiqué sur la figure. Un écran en amiante soustrait au rayonnement la partie du tube où s'effectue la condensation. Une trompe à eau crée l'appel d'air nécessaire.

On règle le chauffage vers 110° et la vitesse du courant d'air, de façon que les aiguilles de quinone se forment dans la première moitié de la partie froide du tube. On obtient ainsi sans aucune surveillance, de belles aiguilles de naphtoquinone. L'opération est malheureusement très lente, 5 à 6 gr. en vingt-quatre heures.

Condensation de la naphtoquinone avec le diméthyl-2.4 penta-diène-2.4



On opère comme pour condenser le carbure avec la benzoquinone. Dans une ampoule, on introduit : 3 gr. 16 de naphtoquinone (1/50 de molécule), 3 cc. de carbure, soit un léger excès (2 cc. 7) et 5 cc. de benzène.

L'ampoule scellée est chauffée au bain-marie jusqu'à dissolution. Le mélange est rendu homogène puis on le porte au bain d'huile à 125° pendant quatre heures. Le contenu de l'ampoule se prend en masse par refroidissement. On ouvre, puis on vide l'ampoule après avoir fait fondre le magma cristallin par chauffage au bain-marie. On rince à l'éther. La solution éthérée, qui est de couleur brun foncé, est évaporée. On obtient une masse cristalline noirâtre qu'on débarrasse de la majeure partie des résines par un lavage rapide à l'éther. Le résidu est recristallisé dans l'alcool. Après plusieurs cristallisations on sépare des cristaux blancs, qui se forment en premier lieu, puis des cristaux jaunes qui se déposent ensuite. On peut assez facilement les séparer à la pince, puis les recristalliser convenablement.

Dans les conditions expérimentales données ci-dessus, on obtient environ :

1,5 gr. de cristaux blancs, soit 30 % environ.

1,25 gr. de cristaux jaunes, soit 25 % environ du rendement théorique.

Cristaux blancs.

Aiguilles épaisses, incolores, transparentes ; solubles dans l'alcool éthylique bouillant, moins solubles à froid, très solubles dans le benzène froid, peu solubles dans l'éther ordinaire, insolubles dans l'éther de pétrole. $F = 117^{\circ}$.

Analyse :

Calculé pour $C^{17}H^{18}O^2$: P. M. = 254 ; C % = 80,31 ; H % = 7,08.

Trouvé : P. M. = 250 ; C % = 80,29 ; H % = 6,82.

Cristaux jaunes.

Aiguilles jaunes se transformant au cours des purifications en écailles jaunes très brillantes et légères, sans variation appréciable du point de fusion, très solubles dans l'alcool éthylique bouillant, solubles à froid. Très solubles dans le benzène et l'éther froid. Peu solubles dans l'éther de pétrole. $F = 126^{\circ}$.

Analyse :

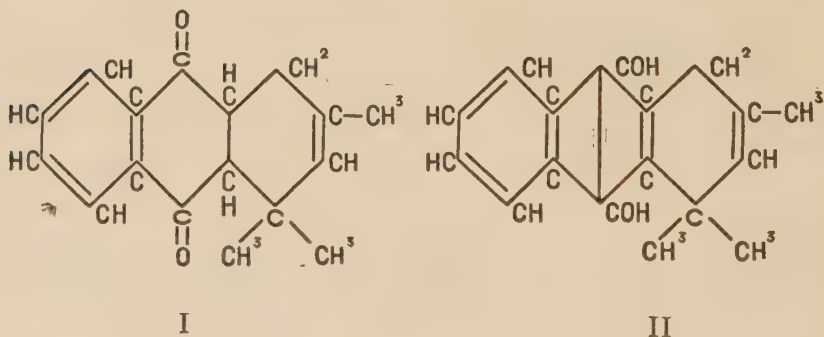
Calculé pour $C^{17}H^{18}O^2$: P. M. = 254 ; C % = 80,31 ; H % = 7,08.

Trouvé : P. M. = 249 ; C % = 80,41 ; H % = 6,95.

Les analyses des cristaux blancs et des cristaux jaunes montrent qu'il s'agit de deux isomères. Comme d'autre part, il a été possible de constater au cours des essais, que les proportions relatives des deux formes variaient selon la durée et la température de la condensation, je me suis demandé s'il ne serait pas possible de passer d'une forme à l'autre sous l'influence de la chaleur.

L'expérience a confirmé cette hypothèse. En chauffant en tube scellé une solution benzénique de cristaux blancs à 150° pendant cinq heures, on arrive à transformer 25 % des cristaux blancs mis en œuvre, en cristaux jaunes.

La transformation est totale par chauffage à 150° pendant vingt-quatre heures. Il semble donc qu'on soit en présence de deux tautomères : l'un devant être de forme quinonique I, l'autre de forme hydroquinonique II.



Après avoir effectué ce travail, j'ai constaté que le composé I avait été préparé par O. Diels, K. Alder et ses collaborateurs (109), mais il m'avait échappé par suite du nom donné au carbure de base : 1.1.3-triméthylbutadiène. Ces auteurs ne signalent ni le composé II, ni la transposition.

Oxination des composés I et II,

Afin de déterminer celui des deux composés obtenus qui possédait la structure quinonique, j'ai voulu en préparer l'oxime :

0,278 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (4/1.000 de molécule gramme) et 0,544 gr. d'acétate de sodium (4/1.000 de molécule gramme), sont dissous dans 2 cc. d'eau. On ajoute ensuite 15 cc. d'alcool à 95°, puis 0,508 gr. de substance (2/1.000 de molécule gramme). On opère en tube scellé. Quelle que soit la durée du chauffage et la température à laquelle on opère, il est impossible d'obtenir une oxime. Le produit jaune est, soit inattaqué, soit résinifié si la température est trop élevée ; quant au produit blanc, il s'isomérise en produit jaune.

On peut supposer, sans d'autre preuve du reste, que le produit blanc répond à la formule I et le jaune à la formule II. En effet, si le produit jaune qui est stable à haute température, possédait la forme quinonique, il est vraisemblable qu'il aurait été possible de l'oximer, les essais ayant été tentés dans les conditions les plus variées ; tandis que le blanc (supposé quinonique), se transforme plus rapidement en produit jaune qu'il ne s'oxime.

D. CONDENSATION AVEC L'OXYGÈNE.

J'ai indiqué, page 68, comment j'avais été amené à supposer, d'abord la formation d'un peroxyde par fixation d'oxygène sur le diène, puis l'influence de ce peroxyde sur la stabilité des alcools éthyléniques.

Lorsqu'on fait barboter un courant d'oxygène dans l'alcool ou le carbure, soit à la température ordinaire, soit à l'ébullition,

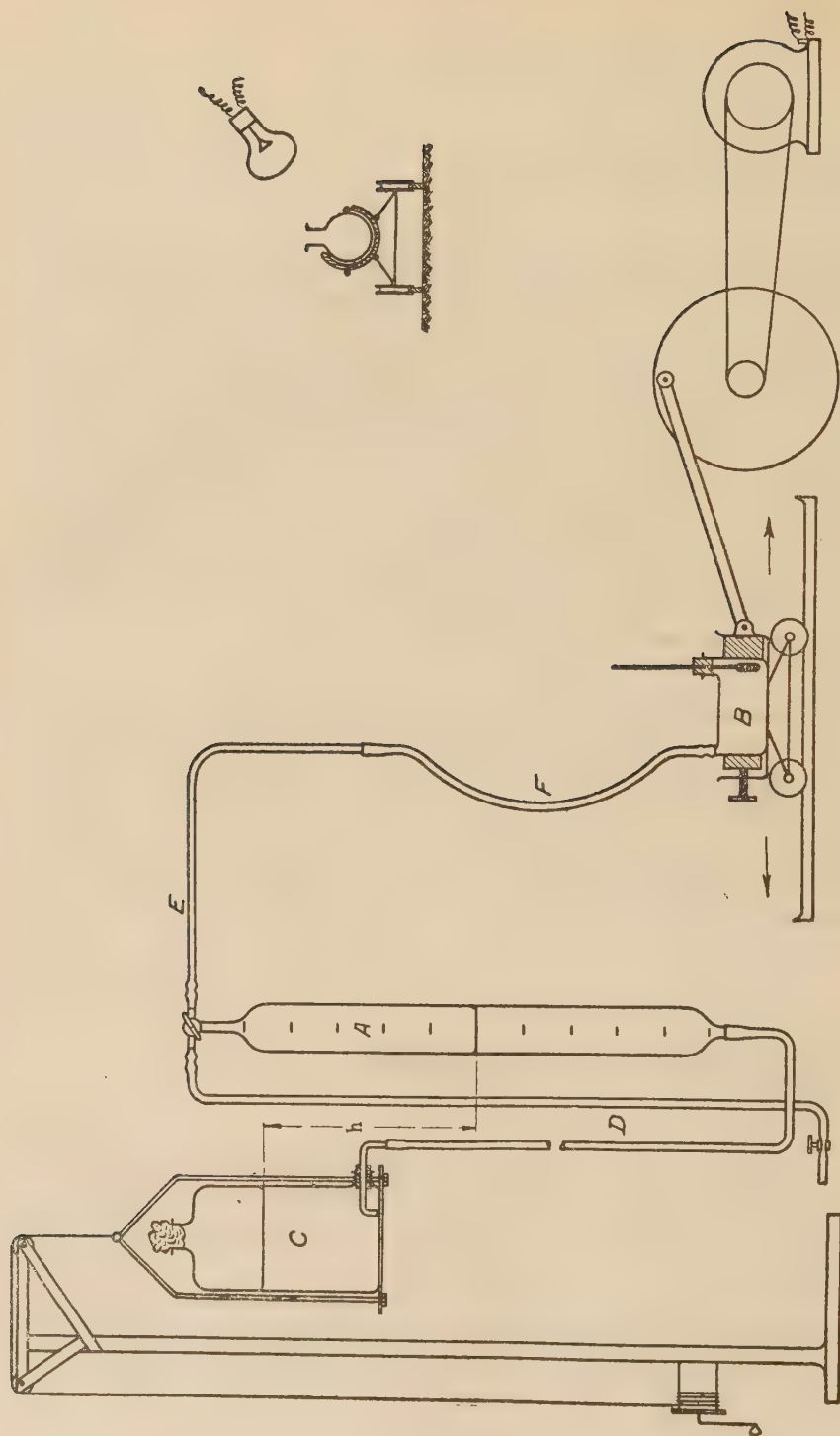


Fig. IX

il est impossible de constater une fixation notable d'oxygène, même après plusieurs heures, par suite de l'entraînement d'une partie du carbure, quel que soit le système de condensation utilisé. Cependant, ayant lentement acquis la conviction que les difficultés rencontrées dans l'isolement des alcools et dans l'étude des carbures provenaient d'un peroxyde, j'ai été conduit, pour étudier la fixation de l'oxygène par le carbure, à utiliser l'appareil représenté par la figure IX.

Il se compose essentiellement d'un mesureur A contenant l'oxygène, et d'une fiole B recevant le diène. Le mesureur est constitué par un tube cylindrique de 5 centimètres de diamètre et de 60 centimètres de long, gradué de 10 en 10 cc. A sa partie supérieure, il porte un tube en T commandé par un robinet à trois voies. Il communique par sa partie inférieure avec un flacon de 2 litres par l'intermédiaire d'un assez long tube en caoutchouc. Ce flacon peut être déplacé verticalement par le moyen d'une potence à poulie et d'un système de guides. Une règle mobile, non représentée, sert à mesurer la différence des niveaux de l'eau dans le mesureur et dans le réservoir C, et permet de maintenir constante la pression de l'oxygène au cours d'une opération.

Une des tubulures du tube en T du mesureur peut être réunie par le tube en caoutchouc D avec un obus d'oxygène comprimé, muni d'un mano détendeur, servant au remplissage. L'autre tubulure est réunie à la fiole B par une canalisation en verre E et un tube de caoutchouc à vide F soigneusement désulfuré (*).

La fiole B possède deux tubulures : l'une, munie d'olives, est réunie avec la canalisation F ; l'autre est destinée à recevoir un bouchon de liège portant un thermomètre au demi degré. L'étan-

(*) En le traitant à l'ébullition par une solution de soude à 30 %, qu'on renouvelle jusqu'à ce que cette solution ne se colore plus en brun. On lave ensuite à l'eau distillée et on sèche.

chéité de l'ensemble est vérifiée. J'ai utilisé d'abord des fioles en pyrex, puis en quartz, leurs dimensions étaient les mêmes (longueur : 10 cm. ; diamètre : 5 cm.).

Un agitateur à chariot mobile permet une bonne agitation. Le chauffage de B est obtenu par une résistance électrique épousant la forme de la fiole comme il est indiqué par la figure IX *bis*. Elle est constituée par 4 mètres de fil nickel-chrome de 3/10 enroulé sur une plaque d'amiante mise en forme humide, enduite ensuite d'une pâte à la poudre d'amiante et au silicate, puis séchée. Le réglage se fait par un rhéostat (*).

Marche d'une opération.

L'étanchéité de l'appareil étant vérifiée, on pèse 19,2 gr. de carbure (1/5 de molécule gramme), dans la fiole B. Cette fiole est fixée sur un berceau s'adaptant au chariot mobile. On adapte le caoutchouc F qu'on ligature, puis on fait passer 1 litre environ d'oxygène dans l'ensemble de l'appareil, afin de le purger d'air. On place le bouchon portant le thermomètre, on le ficelle et on collodionne le tout. Le mesureur est rempli d'oxygène, puis on affleure sous la pression atmosphérique du moment et on met en communication avec la fiole B. On crée une légère pression $h = 0,50$ m. d'eau. Le tube D est écrasé par une pince de Mohr afin qu'il reste rempli d'oxygène pour éviter l'introduction d'air lors du remplissage suivant. On note la température extérieure et la pression barométrique.

(*) Afin d'étudier l'influence des rayons ultra-violets, un certain nombre d'essais furent effectués en plaçant à 20 centimètres au-dessus de la fiole B (en quartz dans ce cas) une lampe spéciale (fig. IX *bis*).

L'agitateur est mis en mouvement ; on note de jour en jour ou d'heure en heure, suivant la vitesse, le volume d'oxygène absorbé, en le ramenant à 0° et sous 760 millimètres. A la fin de chaque expérience, on vérifie par pesée que le poids d'oxygène fixé correspond à celui déterminé par la mesure du volume, ce qui permet de contrôler l'étanchéité de l'appareil et la bonne marche de l'opération.

Après une série d'essais préliminaires, j'ai étudié systématiquement l'influence des facteurs suivants :

- 1° température,
- 2° pression,
- 3° catalyseurs,
- 4° lumière.

1° Influence de la température.

J'ai effectué des essais :

- a) à la température ordinaire du laboratoire vers 15°,
- b) à 30°,
- c) à 45°,
- d) à 60°.

Pour chaque température, il ne sera donné qu'un seul des essais effectués.

α) A la température ordinaire du laboratoire, vers 15°.

L'absorption n'est pas immédiate, elle ne commence que douze heures environ après la mise en marche, elle est peu importante pendant les premiers jours. Elle augmente progressivement, passe par un maximum du cinquième au onzième jour, puis diminue assez brusquement et continue alors lentement et régulièrement

avec une vitesse décroissante. On arrive ainsi à fixer sur 19,2 gr. de diène (1/5 de molécule gramme), 4.400 cc. d'oxygène, soit à peu de chose près une molécule d'oxygène par molécule de carbure. Il y a lieu cependant de remarquer que la courbe d'absorption a nettement changé d'allure depuis la fixation d'environ 3.000 cc. d'oxygène. Au surplus, le composé change de teinte. Vers la fin de l'opération, les mesures deviennent imprécises ; par moment l'absorption s'arrête, puis semble reprendre, compte tenu des variations de pression et de température, et il semble parfois y avoir une décomposition. Dans un essai, l'absorption a continué bien au delà de 4.400 cc., le produit donnait alors l'impression d'absorber de l'oxygène en se résinifiant. Ce phénomène ne s'est produit qu'une fois au cours des essais.

A part cet essai, les différents résultats obtenus sont comparables et les courbes sensiblement superposables. La vitesse d'absorption peut être légèrement modifiée par l'agitation sur laquelle on peut agir : soit par la vitesse du moteur, soit en utilisant des fioles B de formes différentes.

Voici les résultats d'une opération :

Temps en jours	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (en 24 heures)	Temps en jours	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (en 24 heures)
1	80	80	13	2.570	120
2	195	75	14	2.630	60
3	320	125	15	2.710	80
4	460	140	16	2.790	80
5	600	140	17	2.840	50
6	810	220	18	2.880	40
7	1.030	220	19	2.910	30
8	1.300	270	20	2.940	30
9	1.590	290	80	4.400	0
10	1.920	330	81	4.400	0
11	2.220	300	82	4.390	—10
12	2.450	230	83	4.400	0

Cet essai est représenté par la courbe A, figure X.

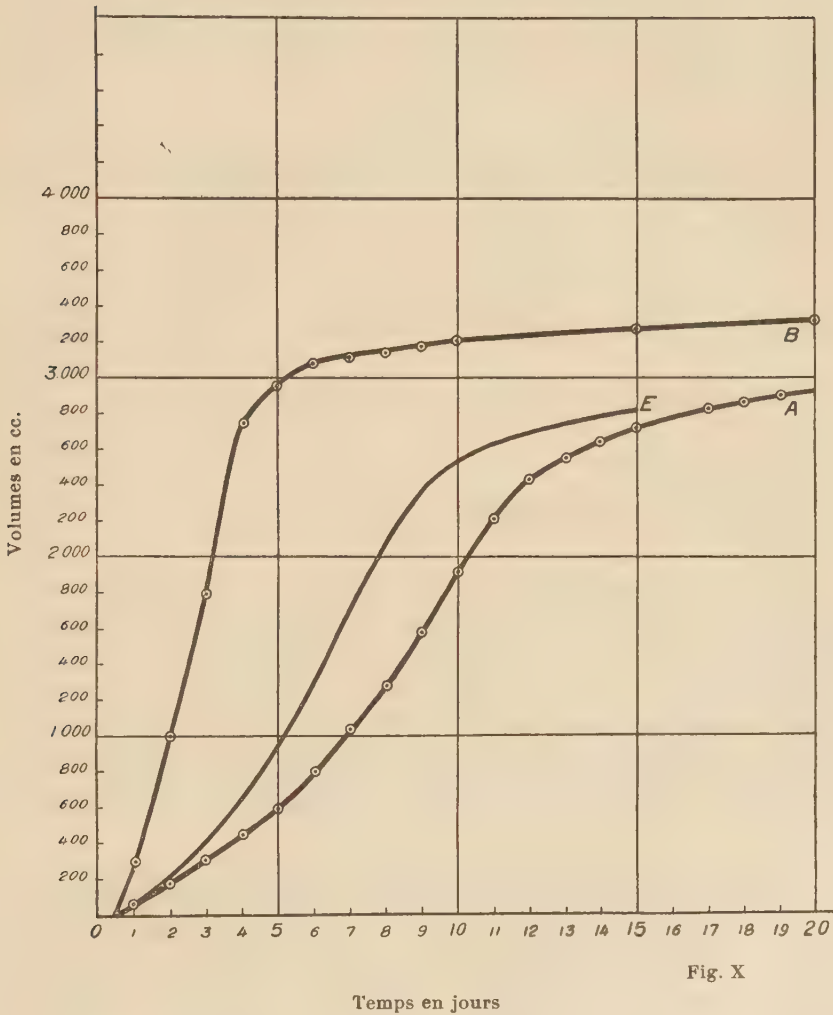


Fig. X

b) **Absorption à la température de 30-32°.**

L'absorption commence dès la deuxième heure ; sa vitesse augmente très vite et atteint son maximum le quatrième jour. On arrive à fixer ainsi 3.000 à 3.100 cc. puis la vitesse diminue brus-

quement, elle devient de 20 à 30 cc. par jour, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que dans les essais faits à température ordinaire. Il y a lieu de noter cependant que la fixation de l'oxygène devient indécise bien avant la limite que l'on peut atteindre à la température ordinaire.

Temps en jours	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (en 24 heures)	Temps en jours	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (en 24 heures)
1	300	300	6	3.080	120
2	1.060	760	7	3.110	30
3	1.800	740	8	3.140	30
4	2.760	960	9	3.180	40
5	2.960	200	10	3.210	30

Cet essai est représenté par la courbe B, figure X.

c) Absorption à la température de 45-48°.

Elle débute après une vingtaine de minutes. L'allure s'accélère peu à peu et, à partir de la huitième heure, la vitesse d'absorption est de l'ordre de 300 cc. à l'heure. Elle se maintient à peu près constante jusqu'à la quinzième heure, puis décroît, lentement d'abord, puis brusquement, pour s'annuler vers la dix-neuvième heure. A partir de ce moment, il n'y a plus de fixation notable, quelle que soit la durée de l'agitation. La quantité totale d'oxygène fixé varie de 3.200 à 3.300 cc.

Temps en heures	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (à l'heure)	Temps en heures	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (à l'heure)
1	60	60	12	2.090	310
2	110	50	13	2.400	310
3	205	95	14	2.660	260
4	295	90	15	2.840	180
5	410	115	16	3.020	180
6	520	110	17	3.160	140
7	680	160	18	3.260	100
8	880	200	19	3.300	40
9	1.160	280	20	3.300	0
10	1.480	320	24	3.305	5
11	1.780	300	48	3.305	

Cet essai est représenté par la courbe C, figure XI.

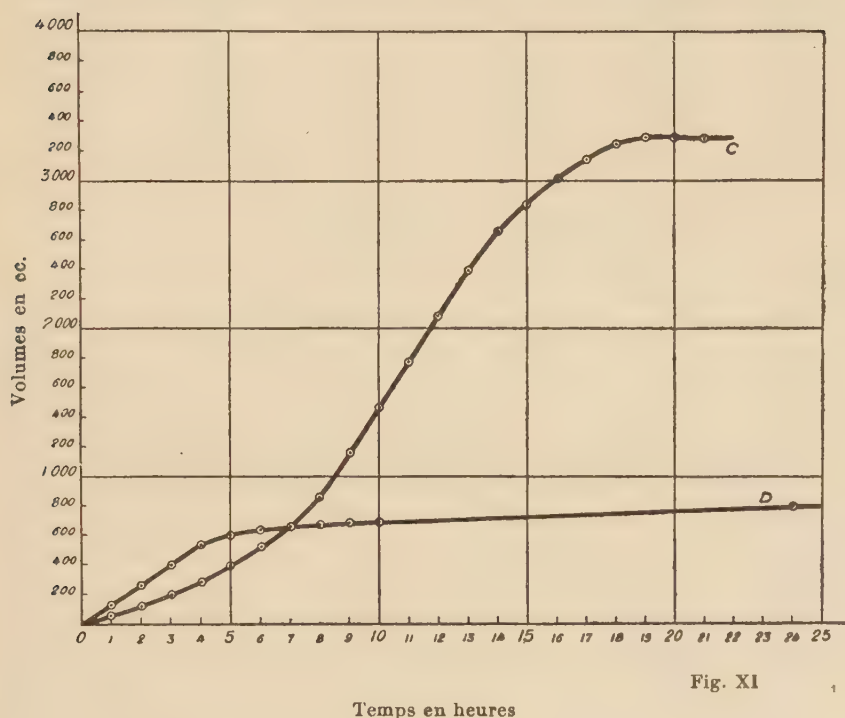


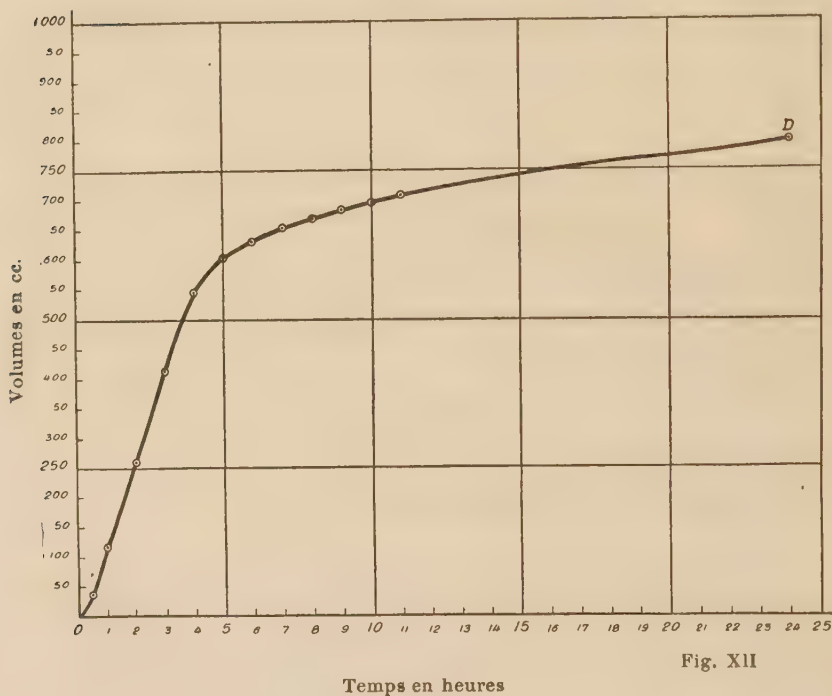
Fig. XI

d) Absorption à la température de 60°.

L'élévation de température ayant très nettement accéléré la vitesse de fixation, j'ai fait une nouvelle série d'essais à 60°. L'absorption débute immédiatement et la vitesse de fixation, tout d'abord plus grande qu'à 45°, n'atteint jamais la même vitesse maximum et elle décroît très vite. Après sept heures, elle est presque nulle, alors que la quantité d'oxygène fixé n'est que de 650 cc. Si on persiste à poursuivre l'expérience, on remarque des arrêts et même des refoulements non expliqués par des variations de pression ou de température, ce qui donne l'impression assez nette d'une décomposition.

Temps en heures	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (à l'heure)	Temps en heures	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (à l'heure)
1	120	120	7	655	25
2	260	140	8	670	15
3	415	155	9	685	15
4	545	130	10	695	10
5	605	60	24	800	7
6	630	25	48	840	2

Courbe D, figure XI et figure XII.



De cette série d'essais à différentes températures, il résulte que la vitesse d'absorption, très lente à température ordinaire, augmente avec elle, devient maximum entre 30-45° et décroît ensuite. Il est à noter que le composé obtenu à température ordinaire, bien qu'ayant été agité pendant près de trois mois, est

presque incolore. Au contraire, les échantillons obtenus à 30, 45, 60° sont de plus en plus colorés, le dernier n'étant cependant que jaune pâle.

2° Influence de la pression.

Pour cette étude, j'ai utilisé un appareil primitivement établi pour des hydrogénations sous pression (115). « Il se compose (fig. XIII) d'un réservoir en acier soudé A, d'une contenance approximative de 5 litres. Ce réservoir communique avec une fiole B par une canalisation en cuivre J et par l'intermédiaire d'un caoutchouc L. Une bielle E, fixée sur une poulie F, mue par un moteur G, donne à cette fiole un rapide mouvement de va-et-vient. Un collier C permet de maintenir en place le bouchon de la fiole. Le caoutchouc L, d'un diamètre de 25 millimètres, a des parois de 10 millimètres. Il a cependant été nécessaire de l'entoiler et de l'entourer de ficelle, afin qu'il soit suffisamment résistant. » Le robinet R₁ communique avec une bombe d'oxygène comprimé par l'intermédiaire d'un manodétendeur; R₄ communique avec une trompe à vide. Les robinets sont à membrane métallique et furent spécialement construits pour cet appareil.

La pression était mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure à air libre, constitué par un tube I, en pyrex, de 4 mètres, fixé sur une poutrelle de bois portant deux doubles mètres métalliques bout à bout. Le raccord du manomètre avec le réservoir s'effectue par une soudure à la piceïne.

Le volume exact de l'appareil étant impossible à déterminer, par suite des canalisations, du jeu des robinets, des manomètres, il a été étalonné par comparaison par la méthode d'Adams et Vorrhees (116). Comme il était impossible avec cet appareillage de maintenir la pression constante, celle-ci a été ramenée à la valeur primitive après chaque mesure.

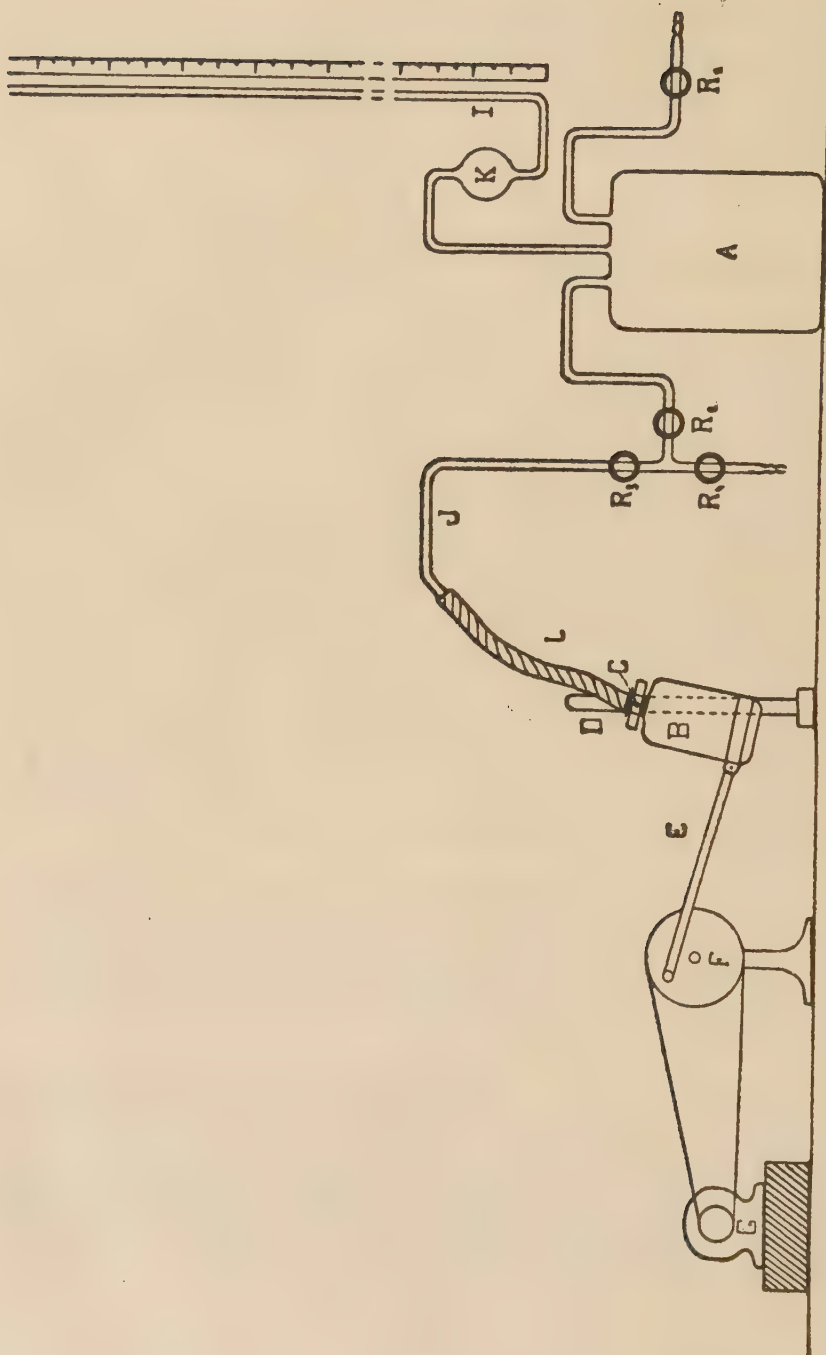


Fig. XIII

Marche d'une opération.

On introduit 19,2 gr. de carbure ($1/5$ de molécule gramme), dans la fiole B. A l'aide d'un raccord, on adapte à l'extrémité du tube L un tube de verre plongeant dans la fiole B, le bouchon C étant posé sur le goulot. Par R_4 et R_3 on fait passer un courant d'oxygène dans le flacon B. Après quelques minutes, on enlève le tube plongeant et on bouche soigneusement, après avoir légèrement enduit de glycérine le bouchon en caoutchouc.

On remplit le réservoir par R_1 . R_4 étant fermé, on met la fiole en pression en ouvrant R_2 . On vérifie l'étanchéité. On note la pression atmosphérique et, d'après elle, on règle la hauteur du mercure dans le manomètre. On note la température ambiante et on commence l'agitation.

L'absorption de l'oxygène est suivie par l'abaissement de la pression notée de jour en jour. Compte tenu des variations de température et de pression, on arrive très approximativement à avoir une idée de la marche de l'absorption ; mais la seule détermination précise de l'oxygène fixé ne peut être faite qu'à la fin de l'expérience, par pesée de la fiole et détermination de son augmentation de poids.

Il a été impossible d'étudier les influences simultanées de la pression et de la température.

α) Absorption sous une pression de 100 cm. de mercure (± 10 %). Température 15-18°.

L'absorption est exactement comparable à celle qui a lieu sous pression atmosphérique, ce qui n'a rien de surprenant, étant donné la faible différence. Poids d'oxygène fixé au bout de quinze jours : 1,03 gr.

b) **Absorption sous une pression de 150 cm. de mercure (± 10 %).**
Température 15-18°.

Comme dans l'expérience précédente, l'absorption ne commence que huit à dix heures après le début de l'agitation. D'après les mesures approximatives faites comme il est indiqué plus haut, la courbe d'absorption correspond à la courbe E, figure X, le point terminal étant seul exact.

Poids d'oxygène fixé au bout de quinze jours : 1,20 gr.

Par suite des difficultés techniques rencontrées, les expériences sous pression n'ont pas été poursuivies. Il est à noter, en effet, que s'il est beaucoup plus facile d'avoir un appareil étanche à l'oxygène qu'à l'hydrogène, il est par contre difficile de maintenir cette étanchéité plusieurs jours par suite de l'agitation. La mesure globale de l'oxygène fixé est elle-même entachée d'erreurs par suite des fuites qu'il semble impossible d'éviter complètement avec l'appareillage décrit. Cet appareillage avait cependant donné toute satisfaction pour des hydrogénations ne durant qu'une ou deux heures.

Afin d'avoir une idée de l'ordre de grandeur des fuites, on a placé dans la fiole B, 20 gr. de benzène dont la tension de vapeur est comparable à celle du carbure, puis on a agité pendant quinze jours sous pression. Après l'agitation on déterminait le poids de benzène restant.

	sous 150 cm.	sous 300 cm.
1 ^{er} essai	19,63 gr.	19,30 gr.
2 ^e essai	19,75 gr.	19,48 gr.
3 ^e essai	19,80 gr.	19,35 gr.
4 ^e essai	19,70 gr.	19,62 gr.

On peut donc admettre que les fuites entraînent une perte de 2 à 4 % de carbure. Dans ces essais on ne faisait pas passer de courant d'oxygène de balayage.

Malgré ces diverses causes d'erreurs, en répétant les essais sous 100 et 150 cc. de pression, on a toujours obtenu des résultats comparables. Je crois cependant qu'on ne peut guère en déduire que cette conclusion : la pression n'a qu'une influence assez faible sur la fixation d'oxygène par le carbure, sans qu'il soit possible de donner des chiffres exacts.

3° Influence des catalyseurs.

Je n'ai étudié que :

a) le noir de platine sous pression normale et sous 150 cm. de mercure ;

b) le carbure oxydé lui-même.

a) Influence du noir de platine.

On ne constate rigoureusement aucune action dans l'un ou l'autre cas. Les différences sont de l'ordre de grandeur de celles constatées dans des expériences semblables.

b) Influence du carbure oxydé.

Ayant remarqué que l'addition de petites quantités de carbure oxydé faisait immédiatement démarrer la réaction, j'ai fait les deux essais suivants :

a) On introduit dans la fiole B (fig. IX) : 14,76 gr. de carbure frais et 5,12 gr. de carbure oxydé à 50 % (soit 2,56 gr. de peroxyde), ce qui place exactement dans le cas d'un essai portant sur 19,2 gr. de carbure, dont 10 % sont transformés en peroxyde.

On opère à température ordinaire. Dès la mise en marche de l'agitateur, on constate une absorption immédiate. La vitesse augmente jusqu'au cinquième jour, puis décroît et devient très faible à partir du neuvième.

Temps en jours	Volume d'oxygène fixé en cc à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (en 24 heures)	Temps en jours	Volume d'oxygène fixé en cc à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (en 24 heures)
1	200	200	9	1.895	50
2	450	250	10	1.945	50
3	750	300	11	1.985	40
4	1.070	320	12	2.035	50
5	1.370	300	20	2.200	
6	1.620	250	21	2.220	20
7	1.770	150	22	2.235	15
8	1.845	75			

Cet essai est représenté par la courbe F figure XIV.

β) Dans une seconde expérience, on introduit dans la fiole B : 10,24 gr. de carbure frais et 10,24 gr. de carbure oxydé à 50 % (soit 5,12 gr. de peroxyde), ce qui place exactement dans le cas d'un essai portant sur 19,2 gr. de carbure, dont 20 % sont transformés en peroxyde.

Comme dans l'essai précédent, l'absorption débute immédiatement et sa vitesse est maximum dès le début. Elle décroît le troisième jour et devient très faible le sixième.

Temps en jours	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (en 24 heures)	Temps en jours	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 m/m	Vitesse d'absorption (en 24 heures)
1	320	320	6	1.180	50
2	640	320	7	1.220	40
3	890	250	8	1.250	30
4	1.070	180	9	1.290	40
5	1.130	60	10	1.320	30

Cet essai est représenté par la courbe G, figure XIV.

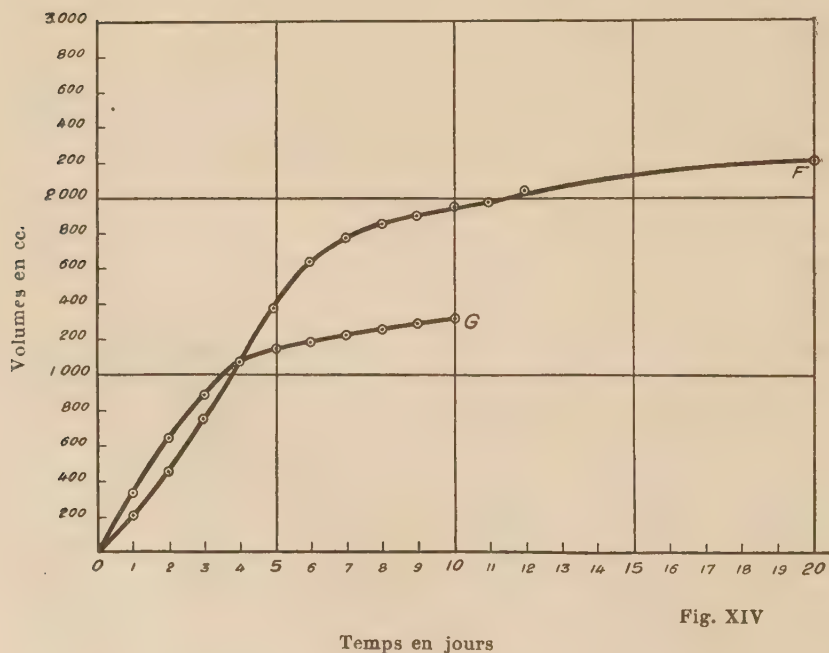


Fig. XIV

Si on compare les courbes F et G, figure XIV, et A, figure X, on constate qu'elles sont à peu près exactement superposables. Elles sont seulement décalées par rapport aux axes des ordonnées. En tenant compte de l'oxygène fixé sur le peroxyde, introduit comme catalyseur, on remarque que les vitesses sont du même ordre de grandeur.

Dans l'essai α la quantité d'oxygène apportée par le catalyseur est de 896 cc., ce qui correspond à la quantité totale d'oxygène fixée au septième jour par l'essai représenté par la courbe A. Dans ce dernier cas, la vitesse journalière d'absorption est de 220 cc. ; dans l'essai catalysé, elle est de 200 cc. et les jours suivants le parallélisme s'affirme.

Dans l'essai β catalysé avec 20 % de peroxyde, celui-ci introduit environ 1.800 cc. d'oxygène, ce qui correspond à la quantité fixée au dixième jour d'une expérience d'oxydation non catalysée dans les mêmes conditions de température. Dans ce dernier cas, la vitesse d'absorption est maximum : 330 cc. ; dans l'oxydation catalysée, elle est aussi maximum et sensiblement égale : 320 cc.

Ces deux essais α et β prouvent donc que la vitesse d'absorption est fonction de la teneur en peroxyde, et que la formation de ce dernier catalyse la réaction.

4^o Influence de la lumière.

L'absorption semblant être un peu plus rapide durant les journées ensoleillées (toutes choses restant égales d'ailleurs), des essais comparatifs furent faits à l'obscurité et à la lumière qui mirent nettement en évidence l'influence de ce dernier facteur.

Afin de juger de son importance, j'ai fait deux essais comparatifs à 40°, les expériences à la température ordinaire étant trop longues.

Deux fioles à absorption placées sur le même chariot d'agitateur sont maintenues à la même température par deux résistances placées en série. L'une est convenablement recouverte de plusieurs couches de vernis noir, l'autre en quartz est irradiée par une lampe à rayons ultra-violetts (*), disposée comme il est indiqué figure IX *bis*. Le réglage de la température des deux fioles est assez minutieux par suite de la chaleur dégagée par la lampe, mais, à l'aide de résistances variables, sensibles, on peut arriver à ce que les deux fioles soient à la même température à 1° près. Un système d'écrans, placés sur le chariot de l'agitateur, permet de soustraire la fiole opaque à l'action des rayons ultra-violetts.

Dans chacune des fioles, on place 19,2 gr. de carbure (2/10 de molécule gr.) et on procède comme il est indiqué page 126. Dès la mise en marche, l'absorption est très rapide dans la fiole irradiée, tandis qu'elle est nulle dans la fiole opaque. Après cinq heures, une légère absorption se manifeste dans la fiole opaque, mais elle n'est guère que de l'ordre de grandeur de la précision des mesures. En fait, on ne constate une absorption notable qu'après dix heures. A partir de ce moment, l'absorption se fait régulièrement, mais avec une extrême lenteur. Au bout de quatre cent vingt-six heures, elle n'est que de 1.500 cc. alors que dans la fiole irradiée, elle n'augmente pratiquement plus depuis déjà trois cents heures.

(*) Lampe Philips « Philora », type H.P.W. de 120 watts. C'est une lampe à vapeur de mercure à surpression avec ampoule en verre de Wood (à l'oxyde de nickel) laissant passer les radiations comprises entre 3.100 et 4.000 angströms avec maximum de transparence vers 3.650. 91 % de l'intensité lumineuse sont compris entre 3.650 et 3.663 angströms. Ces lampes fonctionnent sous 110 volts par l'intermédiaire d'un autotransformateur à dispersion. Elles sont très robustes et permettent des expériences de longue durée. Leur amorçage dure quatre à cinq minutes.

Temps en heures	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 $\frac{m}{m}$		Temps en heures	Volume d'oxygène fixé en cc. à 0° et sous 760 $\frac{m}{m}$	
	Flûle irradiée	Flûle opaque		Flûle irradiée	Flûle opaque
1	50		12	2.220	30
2	130		13	2.360	30
3	240		14	2.480	45
4	460		15	2.610	60
5	680	10	20	2.990	100
6	910	10	25	3.300	140
7	1.115	10	42	3.405	150
8	1.410	10	66	3.540	250
9	1.590	15	90	3.795	325
10	1.810	15	426	4.118	1.500
11	2.040	20			

Ces essais sont représentés par les deux courbes H et I de la figure XV. L'influence des rayons U.V. est manifeste ; il est vraisemblable que dans l'obscurité il n'y aurait pas eu d'absorption si le carbure n'avait jamais été soumis à l'influence de la

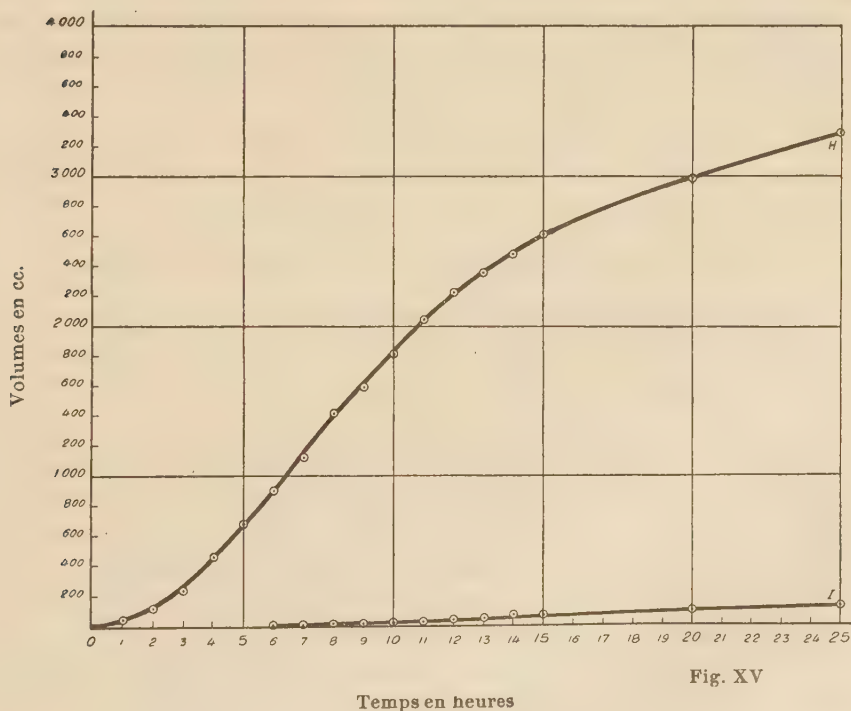


Fig. XV

lumière au cours des manipulations, ce qui a pu suffire à former une petite quantité de peroxyde suffisante pour déclencher l'oxydation.

On peut résumer ainsi l'étude des facteurs pouvant influencer la fixation de l'oxygène par le diène :

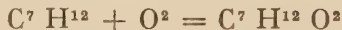
1° La vitesse d'absorption est fonction de la température jusqu'à un maximum après lequel elle décroît ;

2° La pression ne semble avoir aucune influence ;

3° La fixation de l'oxygène par le diène présente nettement le phénomène d'autocatalyse ;

4° Les radiations ultra-violettes ont une influence primordiale sur la réaction.

L'autocatalyse n'est pas surprenante puisqu'elle a déjà été signalée par Dufraisse (117) ; mais il est remarquable que la réaction se ralentit et s'arrête presque, à chaud, après fixation de 3.000 à 3.100 cc. d'oxygène, soit 66 à 71 % de la quantité correspondante à la réaction



Cet arrêt pourrait s'expliquer de trois façons :

a) La réaction de formation du peroxyde est réversible,

b) Elle dépend de la tension de vapeur du mélange carbure-peroxyde,

c) Le peroxyde réagit avec le carbure.

a) Afin d'étudier la dissociation du peroxyde, j'ai introduit une petite quantité du mélange à 50 % carbure-peroxyde dans un tube manométrique contenant du mercure. La pression baisse approximativement de la tension de vapeur du mélange et se maintient. Il n'y a donc aucun dégagement d'oxygène. Il en est de même lorsqu'on utilise un carbure plus oxydé.

Il résulte de ces essais que la réaction de formation du peroxyde ne semble pas réversible dans les conditions expérimentales

et qu'on ne peut expliquer l'arrêt de l'oxydation par une réaction d'équilibre.

b) Supposons que l'oxydation se fasse en phase gazeuse. En appliquant la loi d'action de masse à la réaction d'oxydation, nous aurons :

$$C \text{ carbure} \times C \text{ oxygène} = KV$$

K, constante dépendant de la température. Puisqu'on opère à volume constant :

$$C \text{ carbure} + C \text{ oxygène} = 1$$

Il en résulte que la vitesse maximum sera atteinte lorsque

$$C \text{ carbure} = C \text{ oxygène}$$

Tout phénomène tendant à favoriser l'égalité des concentrations augmentera la vitesse.

Cette tendance à l'égalité des concentrations pourrait se manifester si le carbure et le peroxyde formaient un mélange azéotrope positif et si l'inégalité suivante était satisfaite :

$$\frac{a}{a + b} < \frac{a'}{a' + b' + c}$$

a et a' : tensions de vapeur du carbure au début de l'expérience et au temps t,

b et b' : pressions de l'oxygène au début de l'expérience et au temps t,

c : tension de vapeur du peroxyde au temps t.

Dans cette hypothèse, au début de l'opération, la fiole est remplie d'oxygène ; comme nous prouverons plus loin que la tension de vapeur du carbure est très faible à température ordinaire, il en résulte que l'oxydation est très lente.

Si nous considérons la courbe des tensions de vapeur d'un mélange azéotrope positif à température constante, figure XVI,

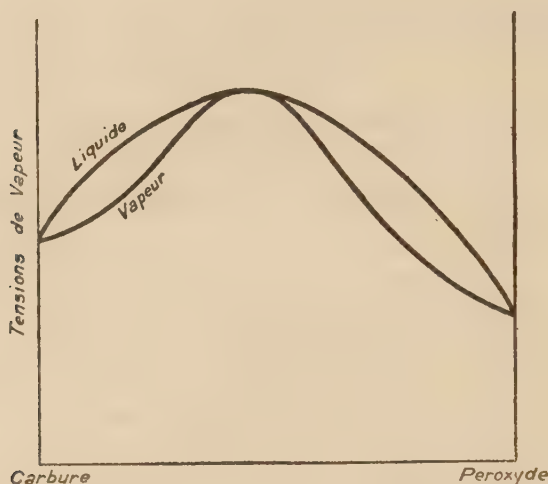


Fig. XVI

on remarque qu'au fur et à mesure de la formation du peroxyde, la tension de vapeur du mélange augmente et tend vers un maximum. Il en résulte que la concentration moléculaire du carbure augmente si l'inégalité :

$$\frac{a}{a + b} < \frac{a'}{a' + b' + c}$$

est satisfaite.

Dans ces conditions, la concentration du carbure croît avec la tension de vapeur du mélange, elle se rapproche de celle de l'oxygène jusqu'à atteindre un maximum, ce qui entraîne une variation parallèle de la vitesse.

Cette hypothèse d'oxydation en phase gazeuse aurait l'avantage d'expliquer :

- a) L'influence de la température, puisque la tension de vapeur est fonction de celle-ci ;
- b) Le phénomène d'autocatalyse ;

c) Le fait qu'au-dessus d'une certaine température pour laquelle la vitesse est maximum, il y a diminution de cette dernière. En effet, aux approches de la température d'ébullition du carbure, la concentration moléculaire de ce dernier est plus grande que celle de l'oxygène, et la disproportion s'accroît avec l'oxydation (anticatalyse). On peut du reste constater expérimentalement que, lorsque l'oxydation est à peu près terminée pour une température T, on peut la faire repartir en poursuivant l'essai à une température T' inférieure à T.

Pour vérifier que le mélange carbure-peroxyde présentait un azéotropisme positif, j'ai déterminé les tensions de vapeur du carbure pur et celles d'un mélange carbure-peroxyde ayant atteint sa vitesse maximum d'oxydation à une température donnée.

Si l'hypothèse est exacte, la tension de vapeur du carbure doit, pour une température donnée, être plus petite que la tension de vapeur du mélange.

Ces mesures faites selon la méthode de Regnault ont donné les résultats suivants :

T	Tensions de vapeur en millimètres de mercure	
	Carbure pur	Carbure oxydé à 50 % environ
27°2	60,2	59
44°	131	129,9
60°	241,5	239,1
71°	359,7	362,6

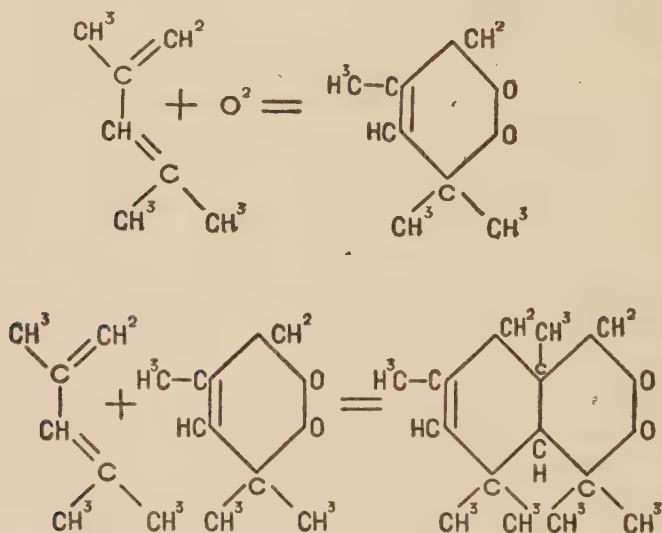
Les différences de tension de vapeur sont très faibles et on pouvait craindre, par suite de la décomposition facile du peroxyde, que les mesures aient porté, non sur un mélange carbure-peroxyde, mais bien sur un mélange carbure-peroxyde-produits de décomposition. Cependant la recherche de l'acétone (produit normal de décomposition) dans le mélange ayant servi aux déterminations des tensions de vapeur, a été négative. Il en résulte que, contrairement à l'hypothèse, le mélange carbure-peroxyde n'est pas un azéotrope positif et qu'il est vraisemblable que l'oxydation ne se fait pas en phase gazeuse, ce qui est en accord avec les constatations faites par Ch. Moureu et Ch. Dufraisse sur l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque (118).

Il y aurait donc lieu d'envisager une oxydation entre le liquide et l'oxygène dissous. Il est en effet remarquable que la vitesse

d'oxydation et le pouvoir moussant du mélange carbure-peroxyde, croissent parallèlement, leurs maxima coïncident et ensuite, il y a dans les deux cas une très nette diminution. Cela conduit à supposer que l'oxydation est liée à la variation de la tension superficielle qui conditionne à son tour la rapidité de la dissolution de l'oxygène dans le carbure.

Cette influence sur la vitesse de réaction de la solubilité de l'oxygène dans le carbure, est en opposition avec les résultats donnés plus haut sur l'influence de la pression ; mais j'ai signalé que, par suite des difficultés rencontrées lors des essais sous pression, il ne fallait pas considérer ces mesures comme rigoureuses.

c) L'arrêt de l'oxydation peut encore s'expliquer par l'hypothèse suivante : le peroxyde réagit sur le carbure formé et le soustrait ainsi à l'oxydation. On peut envisager une sorte de condensation diénique :



Il m'a été impossible d'isoler un composé répondant à cette formule. On ne peut extraire de la masse réactionnelle que des produits résinifiés sans constantes physiques nettes.

Étude du composé obtenu par condensation du diène avec l'oxygène.

Ainsi que je l'ai exposé plus haut, le composé, résultant de l'action de l'oxygène sur le carbure, se présente sous forme d'un liquide visqueux, d'odeur agréable.

J'ai essayé de le purifier par distillation, sous pression aussi réduite que possible. Ces essais se sont toujours terminés par une explosion violente qui se produit, après le départ du carbure, dès le début de la distillation du peroxyde. Une seule fois, sans qu'on puisse expliquer pourquoi, j'ai pu cependant constater l'existence d'un palier net à 126° sous 2-3 %, puis l'explosion s'est produite.

Généralement l'explosion est immédiatement précédée d'une décomposition plus ou moins rapide du carbure qui libère un peu d'oxygène.

En chassant dans le vide la majeure partie du carbure, puis en soumettant le résidu à un refroidissement énergique par le mélange acétone-neige carbonique, on obtient un produit pâteux, sans cristallisation apparente.

Il a donc été impossible d'obtenir, à l'état pur, le peroxyde résultant de la condensation de l'oxygène et du carbure, ce qui a empêché toute détermination des constantes physiques et de la formule.

Les essais qui vont suivre, ont été faits sur un mélange carbure + peroxyde ; le pourcentage de ce dernier étant déterminé par pesée de l'oxygène fixé par le carbure.

Pouvoir oxydant.

a) Le produit obtenu est bien un peroxyde, puisqu'il libère l'iode de l'iodure de sodium en milieu acétique. Si, à un poids déterminé du mélange carbure-peroxyde, on ajoute un excès d'une solution alcoolique d'iodure de sodium à 10 % et quelques gouttes d'acide acétique, on obtient à froid une libération d'iode nette mais non quantitative. Par contre, après une demi-heure de chauff-

fage au bain-marie, l'iode libéré correspond exactement à la quantité d'oxygène fixé, diminuée de l'indice d'iode du carbure.

b) Le pouvoir oxydant du peroxyde est suffisant pour transformer quantitativement l'hydroquinone et l'aniline en quinone. L'oxydation de l'hydroquinone se fait en milieu alcalin.

Action sur les alcools du type Fellenberg.

En chauffant de l'alcool fraîchement préparé avec 1 % de peroxyde, pendant deux heures, on obtient une déshydratation rapide et complète de l'alcool, ce qui explique l'impossibilité de le distiller en présence d'oxygène. Dans ce cas, il est vraisemblable que la petite quantité de carbure formé sous diverses influences se transforme en peroxyde et catalyse la déshydratation.

Constitution du peroxyde.

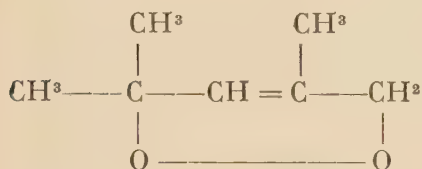
Ne pouvant déterminer de façon certaine la constitution du peroxyde par analyse et cryoscopie, j'ai essayé de le faire par l'étude de ses produits de décomposition. Cette décomposition peut se faire de deux façons.

Sous l'influence d'un chauffage modéré à une température un peu inférieure à celle de l'ébullition du carbure, on obtient un dimère. Ses constantes physiques sont exactement celles données par Grignard pour le dimère résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le diméthyl-2.4 pentadiène-2.4 (56).

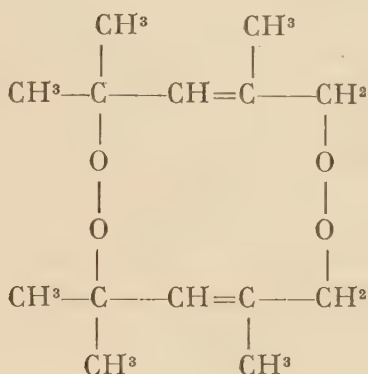
$$\text{Eb}_{12} = 94-98^{\circ} \quad d_0 = 0,8869 \quad n_D^{40} = 1.4850$$

Par chauffage à 100-120° et quelle que soit la pression, il y a décomposition brutale du peroxyde avec obtention d'acétone et de formol qu'on peut caractériser par les réactions habituelles. Il y a lieu de noter qu'un échantillon conservé plusieurs mois devient nettement acide et qu'on peut y caractériser l'acétone, le formol, l'acide formique.

Ces résultats ne permettent pas de choisir entre les deux formules I et II, qui toutes deux expliquent : a) la formation du dimère par soudure des deux radicaux hydrocarbonés ; b) la formation d'acétone et de formol.

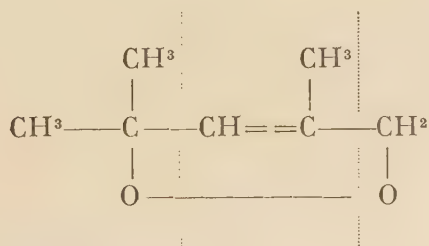


I



II

On devrait cependant pouvoir caractériser encore le méthyl-acétylène, mais je n'ai pu y parvenir.



Indices d'hydrogène et de brome.

On ne peut hydrogéner le peroxyde par la méthode au noir de platine. En solution éthérée et dans les conditions habituelles, l'absorption est nulle sans qu'il y ait empoisonnement du cata-

lyseur, qui peut, après simple lavage, être immédiatement utilisé pour l'hydrogénation d'un échantillon témoin sans qu'on constate alors la moindre diminution de son activité.

La liaison éthylénique du peroxyde est mise en évidence par l'indice de Mac Ihliney (119) (*).

On ne fixe cependant que 80 % de la quantité de brome théoriquement nécessaire. Le produit noircit très vite, même à l'obscurité, et il prend des propriétés lacrymogènes probablement dues à des bromhydrines. Je n'ai pu extraire de produits bromés bien caractérisés.

En tenant compte de la teneur en peroxyde, déterminée par pesée de l'oxygène absorbé, on met en évidence la fixation très approximative d'une molécule de brome par molécule initiale de carbure.

Action du sodium.

Un échantillon de carbure rigoureusement exempt d'oxyde de mésityle et n'attaquant plus le sodium métallique, l'attaque à nouveau après quelques semaines de conservation dans les conditions habituelles, ce qui m'a conduit à supposer que cette attaque était due au peroxyde formé. En effet, l'addition de sodium à une solution étherée contenant 10 % de mélange carbure-peroxyde au demi, provoque une réaction si violente que la solution entre en ébullition. Il ne m'a pas été possible de tirer des conclusions de l'étude du dérivé sodé obtenu qui, décomposé par l'eau acidulée, donne naissance à un mélange très complexe.

Action des organo-magnésiens.

Selon Courtot (120), les composés organo-magnésiens réagissent sur les peroxydes de forme R-O-O-R en donnant un alcoolate et un éther oxyde selon la formule

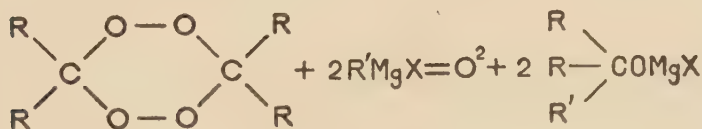


(*) Action d'une quantité connue de brome employée en excès et détermination de cet excès par iodométrie après 18 heures de contact.

De même, selon Pastureau (121), par action des organo-magnésiens sur les peroxydes de forme :



on obtient, après libération d'oxygène, deux molécules d'alcoolates tertiaires.



En faisant agir, selon la technique habituelle, des quantités équimoléculaires d'iodure de méthylmagnésium et de peroxyde (sous forme de mélange avec le carbure), on constate un dégagement net de méthane.

Une opération quantitative, effectuée dans un appareil étanche avec 4/10 de molécule-gramme de magnésien, m'a permis de recueillir environ 0,075 molécule de méthane. Le produit de condensation obtenu, qui est d'abord rouge brique, devient noirâtre, puis semi-solide. Après décomposition par l'eau glacée acidulée, on ne peut retirer du produit d'extraction qu'une masse résineuse sans traces de composés à bas point d'ébullition.

Il résulte de ces essais que, si la formation d'un peroxyde est certaine, sa composition n'a pu être élucidée de façon convenable par suite de l'impossibilité de l'obtenir à l'état pur ; il est vraisemblable qu'il doit répondre à une des deux formules I ou II (page 149).

CONCLUSIONS

Ce travail peut être divisé en cinq parties :

I. — Dans la première, j'ai indiqué comment avaient été préparés les composés utilisés, étudiant pour chacun les différentes méthodes de préparation, mettant au point les modes opératoires et déterminant certaines constantes physiques.

J'ai pu montrer ainsi que dans la condensation de l'acétone par la méthode de Bodroux et Taboury, il se forme à côté de l'oxyde de mésityle, de notables quantités de diacétone alcool et deux cétones : $C^9H^{18}O$ et $C^{12}H^{18}O$.

La préparation des bromures d'alcoyles, par la méthode de Bodroux, a été mise au point de telle façon qu'elle donne des rendements presque théoriques.

II, III. — Dans la seconde et la troisième parties, j'ai étudié la condensation de l'oxyde de mésityle et celle du diacétone alcool avec les organomagnésiens. Le premier terme de chacune des séries d'alcools dérivés était seul connu. Ces alcools sont particulièrement instables. J'ai montré que leur déshydratation était facilitée par la lumière et par l'oxygène atmosphérique, ce qui m'a permis de mettre au point un appareillage, grâce auquel j'ai pu isoler un certain nombre d'énols et de diols bitertiaires.

La préparation des chlorhydrines des énols n'a pu être terminée que pour les deux premiers termes, les homologues supérieurs donnant naissance à des composés instables.

IV. — La quatrième partie a été consacrée à la déshydratation des alcools précédents. Après étude de différents catalyseurs, j'ai montré que les énols et les diols donnaient naissance aux mêmes

diènes. Pour chaque alcool, j'ai pu séparer et purifier deux isomères malgré leurs points d'ébullition voisins, leur oxydabilité et leur polymérisation facile.

La structure de ces isomères a été définie par ozonolyse. Pour cette étude, j'ai donné un type nouveau d'ozoniseur et un montage fournissant régulièrement un rendement élevé en ozone.

La comparaison des exaltations moléculaires de ces diènes a mis en évidence que la perturbation causée par une substitution sur un des carbones centraux du système, est plus grande que celle provoquée par la même substitution sur un carbone terminal.

V. — La cinquième partie comprend :

a) L'hydrogénation des diènes ;

b) La mise au point des condensations du premier terme de la série, le diméthyl-2.4 pentadiène-2.4, avec différents philodiènes : anhydride maléique, benzoquinone, naphtoquinone ; l'étude des composés et des isomères obtenus ;

c) L'explication des difficultés rencontrées dans la préparation des alcools et des diènes qui sont dues à un peroxyde catalysant la déshydratation des alcools et la polymérisation des carbures.

J'ai montré que la vitesse de formation du peroxyde est fonction :

de la température jusqu'à un maximum,
des rayons ultra-violets,

tandis que la pression ne semble pas avoir d'action. J'ai cru pouvoir expliquer l'influence de certains facteurs, ainsi que le phénomène d'autocatalyse présenté par la réaction, par l'existence d'un mélange azéotrope positif : carbure-peroxyde, ce qui a été infirmé par la mesure des tensions de vapeurs sans que cependant les différences entre celles-ci soient très grandes.

La constitution chimique du peroxyde n'a pu être complètement élucidée, ses propriétés explosives rendant son étude délicate.

TABLE des CONSTANTES des CORPS NOUVEAUX PRÉPARÉS au COURS de ce TRAVAIL

Noms	page	F	Eb sous H %	n _D	t	d ₄ ^t
<i>Énols</i>						
Diméthyl-2.4 hexène-2 ol-4	46		48-50°	1,4460	17,2	0,8600
Diméthyl-2.4 heptène-2 ol-4	46		66-68°	1,4500	16,6	0,8508
Diméthyl-2.4 octène-2 ol-4	47		78,5-80°5	1,4507	19,2	0,8447
Diméthyl-2.4 nonène-2 ol-4	47		95-100°			
<i>Diols</i>						
Diméthyl-2.4 hexanediol-2.4	59		98°	1,4437	20,2	0,9229
Diméthyl-2.4 heptanediol-2.4	60		107-108°	1,4449	17,2	0,9138
Diméthyl-2.4 octanediol-2.4	60		116-117°	1,4451	21,5	0,9020
Diméthyl-2.4 nonanediol-2.4	61		123-124°	1,4450	26,6	0,8963
<i>Diènes</i>						
Méthyl-2 méthène-4 hexène-2	86		113-113°5	1,4444	18,8	0,7660
Diméthyl-2.4 hexadiène-2.4	87		116°	1,4540	8,2	0,7663
Méthyl-2 méthène-4 heptène-2	88		134-135°	1,4552	5	0,7752
Diméthyl-2.4 heptadiène-2.4	88		137,5-139°	1,4587	4,4	0,7750
Méthyl-2 méthène-4 octène-2	89		152,5-152°7	1,4536	9,8	0,7790
Diméthyl-2.4 octadiène-2.4	90		159,5-160°	1,4558	9,8	0,7802
Méthyl-2 méthène-4 nonène-2	91		172,5-173°	1,4556	10	0,7862
Diméthyl-2.4 nonadiène-2.4	91		175-176°	1,4564	10	0,7853
<i>Carbures saturés</i>						
Diméthyl-2.4 pentane	95		80,5-81°	1,3824	20,2	0,6742
Diméthyl-2.4 hexane	96		108°	1,3990	13,2	0,7064
Diméthyl-2.4 heptane	97		13°	1,4081	10,8	0,7227

Diméthyl-2.4 octane	98				152	756	1,4156	8	0,7364
Diméthyl-2.4 nonane ..	99				172	756	1,4200	10	0,7430
<i>Dérivés du diméthyl-2.4 pentadiène-2.4</i>									
Anhydride triméthyl-3.3.5 Δ ₄ -tétrahydro-o-phtalique	106							51°5	
Acide triméthyl-3.3.5 Δ ₄ -tétrahydro-o-phtalique	107							200°5	
Acide triméthyl-3.3.5 cyclohexanedicarbo- nique	108							157°	
Diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 Δ _{2.6} -octa-hydroanthraquinone-9.10	114							173°	
Oxime correspondant	114							Déc. 250°	
Diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 Δ _{2.6.9.10} -hexahydroanthraquinone-9.10	115							174°	
Isomère A								128°	
Isomère B									
Diméthyl-2.7 tétraméthyl-4.5 Δ _{2.6} octahydroanthranol	118							215°	
Diméthylbutadiène naphtoquinone ; Isomère blanc	121							117°	
Isomère jaune	121							126°	
<i>Dérivé du méthyl-2 méthène-4 hexène-2</i>									
Acide diméthyl-3.3 éthyl-5 Δ ₄ -tétrahydro-o-phtalique	109							152°	
<i>Dérivé du diméthyl-2.4 hexadiène-2.4</i>									
Acide tétraméthyl-3.3.5.6. Δ ₄ -tétrahydro-o-phtalique	110							159°	

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. HOUBEN : *Chem. Zentralblatt*, 1905, t. II, p. 1060.
- (2) G. STADNIKOFF : *J. soc. chim. phys. russe*, 1913, t. XLV, p. 1344.
- (3) G. STADNIKOFF, *J. soc. chim. phys. russe*, 1914, t. XLVI, p. 868.
- (4) G. STADNIKOFF : *J. soc. chim. phys. russe*, 1915, t. XLVII, p. 1113.
- (5) G. STADNIKOFF : *J. soc. chim. phys. russe*, 1915, t. XLVII, p. 2037.
- (6) G. STADNIKOFF : *J. soc. chim. phys. russe*, 1915, t. XLVII, p. 2115.
- (7) R. LOCQUIN : *Ann. chim.*, 1923, 9^e série, t. XIX, p. 32.
- (8) F. BODROUX et F. TABOURY : *Bull. soc. chim.*, 1908, 4^e série, t. III, p. 829.
- (9) W. HEINTZ : *Ann. der chem.*, 1875, t. CLXXVIII, p. 342.
- (10) M. KOHN et G. LINDAUER : *Monatsh. fur chem.*, 1902, t. XXIII, p. 754.
- (11) L. BOUVAULT et R. LOCQUIN : *Bull. soc. chim.*, 1905, 3^e série, t. XXXIII, p. 465.
- (12) A. PINNER : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1882, t. XV, p. 586.
- (13) W. KERP et F. MULLER : *Ann. der chem.*, 1898, t. CCIC, p. 203.
- (14) E. KNÖVENAGEL et G. FISCHER : *Ann. der chem.*, 1897, t. CCXCVII, p. 186.
- (15) J. BREDT et R. RUEBEL : *Ann. der chem.*, 1898, t. CCIC, p. 186.
- (16) E. KNÖVENAGEL et R. SCHWARTZ : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1906, t. XXXIX, p. 3441.
- (17) E. KNÖVENAGEL et L. BLACH : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1906, t. XXXIX, p. 3451.
- (18) B. EKELEY et W. HOWE : *Jour. am. chem. soc.*, 1923, t. XLV, p. 1917.
- (19) F. BODROUX et G. TABOURY : *Bull. soc. chim.*, 1909, 4^e série, t. V, p. 952.
- (20) C. HARRIÉS : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1899, t. XXXII, p. 1326.
- (21) W. LOUGUININE : *Ann. chim.*, 1898, 7^e série, t. XIII, p. 332.
- (22) C. MANNICH et V.-H. HÄNCU : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1908, t. XLI, p. 575.
- (23) J.-W. BRÜHL : *Ann. der chem.*, 1886, t. CCXXXV, p. 7.
- (24) J. KANONNIKOW : *Jour. f. prakt. chem.*, 1884, (2), t. XXXI, p. 352.
- (25) C. HARRIÉS : *Ann. der chem.*, 1904, t. CCCXXX, p. 189.
- (26) R.-A. MORTON : *Jour. chem. soc. London*, 1926, t. CXXIX, p. 719.
- (27) J. DŒUVRE : *Bull. soc. chim.*, 1926, 4^e série, t. XXXIX, p. 1594.
- (28) H. HIBBERT : *Jour. am. chem. soc.*, 1915, t. XXXVII, p. 1748.
- (29) G. ARCAY et R. JACQUEMAIN : *Congrès soc. sav. Besançon*, 1932, p. 69.
- (30) F. GETMAN : *Jour. am. chem. soc.*, 1923, t. XLV, p. 540.
- (31) KAHLBAUM : *Températures d'ébullition et pression*, Leipzig, 1885, p. 85.
- (32) G. DUPONT et L. MENUT : *Bull. soc. chim.*, 1939, 5^e série, t. VI, p. 1215.
- (33) A. HOFFMANN : *Jour. am. chem. soc.*, 1909, t. XXXI, p. 722.
- (34) W. HEINTZ : *Ann. der chem.*, 1873, t. CLXIX, p. 114.
- (35) L. BOUVEAULT et R. LOCQUIN : *Ann. chim.*, 1910, 8^e série, t. XXI, p. 411.
- (36) R. LOCQUIN : *Ann. chim.*, 1923, 9^e série, t. XIX, p. 32.
- (37) A. HOFFMANN : *Chem. Zentralblatt*, 1914, t. 1^{er}, p. 275.

- (38) L.-P. KYRIAKIDES : *Jour. am. chem. soc.*, 1914, t. XXXVI, p. 530.
- (39) *Synthèses organiques*, Masson éd., 1935, p. 272.
- (40) W. HEINTZ : *Ann. der chem.*, 1876, t. CLXXVIII, p. 349.
- (41) E. BAUER : *C. R.*, 1912, t. CLIV, p. 1093.
- (42) K. KÆLICHEN : *Zeit. physik. Chem.*, 1900, t. XXXIII, p. 129.
- (43) F. BODROUX : *C. R.*, 1915, t. CLX, p. 204.
- (44) O. KAMM et C.-S. MARVEL : *Jour. am. chem. soc.*, 1920, t. XLII, p. 299.
- (45) Ch. COURTOT : *Le magnésium en chimie organique*, Blanchard éd., 1926, p. 158.
- (46) H. FOURNIER : *Bull. soc. chim.*, 1906, 4^e série, t. XXXV, p. 623.
- (47) A. BROCHET : *C. R.*, 1896, t. CXXII, p. 201.
- (48) H. GILMAN et F. SCHULTZE : *Jour. am. chem. soc.*, 1925, t. XLVII, p. 2002.
- (49) T. FELLEBERG : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1904, t. XXXVII, p. 3578.
- (50) A. JOB et R. REICH : *Bull. soc. chim.*, 1923, 4^e série, t. XXXIII, p. 1416.
- (51) A. KLAGES : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1902, t. XXXV, p. 2245. Selon Duval : *Manipulations de chimie*, Masson éd., p. 167.
- (52) A. KLAGES : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1902, t. XXXV, p. 2649. *Traité de chimie organique de Grignard*, t. V, p. 627.
- (53) A. KLAGES : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1905, t. XXXVIII, p. 2221 et *Ber. deutsch. chem.*, Ges., 1906, t. XXXIX, p. 2306. Réf. 45, p. 23.
- (54) A. KLAGES : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1906, t. XXXIX, p. 2309.
- (55) V. GRIGNARD : *Ann. chim.*, 1901, 7^e série, t. XXIV, p. 477.
- (56) H. RAVIER, *Thèse pharmacie*, Nancy, 1933.
- (57) J. PASTUREAU et H. BERNARD : *Bull. soc. chim.*, 1923, 4^e série, t. XXXIV, p. 1451.
- (58) R. BAYER, LAUCH, BAMBERGER : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1885, t. XVIII, p. 2287.
- (59) J. PASTUREAU et H. BERNARD : *C. R.*, 1922, t. CLXXIV, p. 1555.
- (60) M. VEILER : *C. R.*, 1934, t. CIIC, p. 1704.
- (61) J. BADER : *Thèse pharmacie*, Nancy, 1926, p. 56.
- (62) J. PASTUREAU et H. BERNARD : *C. R.*, 1924, t. CLXXIX, p. 181.
- (63) P. BRUANT : *Thèse pharmacie*, Nancy, 1935.
- (64) J. LEMAIRE, *Rec. trav. chim. P. B.*, 1910, t. XXIX, p. 22.
- (65) A. FRANKE et M. KOHN : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1904, t. XXXVII, p. 4730.
- (66) K. AUWERS et F. EISENLOHR : *J. prakt. chem.*, 1910, t. LXXXII, p. 75.
- (67) H.-I. WATERMAN et W.-J.-C. DE KOK : *Rec. trav. chim. P. B.*, 1933, t. LII, p. 234.
- (68) P. SCHLOCHOFF et H. RUPE : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1903, t. XXXVI, p. 4379.
- (69) M. SCHOLTZ : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1896, t. XXIX, p. 612.
- (70) C. HARRIÉS et F. KAISER : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1899, t. XXXII, p. 1339.
- (71) F.-B. THOLE : *Jour. chem. soc. London*, 1912, t. CI, p. 552.
- (72) A. MEYER et M. TUOT : *C. R.*, 1933, t. CXCVI, p. 1231.
- (73) J. DÈUVRE, V. GRIGNARD et ESCOURROU : *C. R.*, 1923, t. CLXXVII, p. 669.
- (74) J. DÈUVRE : *Bull. Soc. chim.*, 1929, 4^e série, t. XLV, p. 140.
- (75) R.-P. JACQUEMAIN et G. BALLOUÉ : *Bull. soc. chim.*, 1936, 5^e série, t. III, p. 701.
- (76) GROSS-BOHLE : *Zeit. f. Unters. d. Nahr.*, 1907, t. XIV, p. 89.
- (77) G. DENIGÈS : *Memento d'analyse chimique*, Colin, éd., p. 804.
- (78) J. MESSINGER : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1888, t. XXI, p. 3366.
- (79) G. DENIGÈS : *Réf. 77*, p. 807.

- (80) Z.-F. GOODWIN : *Jour. ann. chem. soc.*, 1920, t. LXII, p. 39.
- (81) W. TSCHELINZEFF et E. NIKITIN : *Bull. soc. chim.*, 1933, 5^e série, t. LIII, p. 1130.
- (82) A. MICHAEL : *Jour. am. chem. soc.*, 1909, t. XLI, p. 421.
- (83) BEILSTEIN : *Handbuch der organischen chemie*, éd. 1928, t. I^{er}, p. 334.
- (84) G. VAVON : *Bull. soc. chim.*, 1927, 4^e série, t. XLI, p. 1253.
- (85) G. EDGAR et C. CALINGAERT : *Jour. am. chem. soc.*, 1929, t. LI, p. 1540.
- (86) G. CHAVANNE et K. DE GRAEF : *Bull. soc. chim. Belg.*, 1924, t. XXXIII, p. 366.
- (87) G. CHONIN : *Réf. 83*, éd. 1918, t. I^{er}, p. 158.
- (88) KONOWALOW : *Réf. 83*, éd. 1918, t. I^{er}, p. 158.
- (89) B.-K. MÉKEJKOVSKY : *Jour. soc. chim. phys. russe*, 1914, t. XLV, p. 1940.
- (9) KISHNER : *Réf. 83*, éd. 1918, t. I^{er}, supplément, p. 59.
- (91) M. TUOT : *C. R.*, 1933, t. CXC VII, p. 1434.
- (92) E. SÖDERBÄCK : *Ann. der chem.*, 1919, t. CCCCXIX, p. 217 et 1925, t. CCCCXLIII, p. 142.
- (93) H. KAUFMANN : *Ber. deutsch. pharm. Ges.*, 1923, t. XXXIII, p. 139.
- (94) H.-A. BRUSON et W.-A. CALVERT : *Journ. am. chem. soc.*, 1928, t. L, p. 1735.
- (95) H. KAUFMANN et W. ÖHRING : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1927, t. LIX, p. 187.
- (96) E. MULLER et A. FREYTAG : *Jour. f. prakt. chem.*, 1936, t. CXLVI, p. 58.
- (97) P. SCHÜTZENBERGER : *Ann. der chem.*, 1873, t. CLXVII, p. 86.
- (98) P. PASCAL : *Traité de chimie minérale*, Masson éd., 1932, t. V, p. 283.
- (99) P. PASCAL, *Réf. 98*, t. VIII, p. 1067.
- (100) R. DELABY : *Bull. soc. chim.*, 1937, 5^e série, t. IV, p. 765.
- (101) O. DIELS et K. ALDER : *Ann. der chem.*, 1929, t. CCCCLXIX, p. 62.
- (102) BEILSTEINS : *Réf. 83*, éd. 1901, p. 525.
- (103) I. HEILBRON : *Dictionary of organic compounds*, t. II, p. 525.
- (104) J. GORINE et O. NEUMARK : *Jour. chim. gén. russe*, 1935, t. V, p. 1772.
- (105) K. RAST : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1922, t. LV, p. 1051.
- (106) M.-J.-F. DURAND : *Bull. soc. chim.*, 1937, 5^e série, t. IV, p. 67.
- (107) W. ALBRECHT : *Ann. der chem.*, 1906, t. CCCXLVIII, p. 31.
- (108) O. DIELS et K. ALDER : *Ann. der chem.*, 1928, t. CCCCLX, p. 98.
- (109) O. DIELS, K. ALDER, G. STEIN, P. PRIES et H. WINCKLER : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1929, t. LXII, p. 2337.
- (110) CHANG KONG CHUANG et CHIN TSIEH HAN : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1935, t. LXVIII, p. 876.
- (111) H. GOLDSCHMIDT : *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1883, t. XVI, p. 2179.
- (112) Th. WEYL : *Les méthodes de la chimie organique*, Dunod éd., 1920, t. IV, p. 1566.
- (113) *Réf. 109*, p. 2362.
- (114) *Réf. 39*, p. 360.
- (115) G. DEVILLERS : *Thèse pharmacie*, Nancy, 1938.
- (116) *Réf. 39*, p. 126.
- (117) Ch. DUFRAISSE : *Traité de chimie organique*, de V. GRIGNARD, Masson éd., 1936, t. II, p. 1163.
- (118) Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE : *C. R.*, 1922, t. CLXXIV, p. 258.
- (119) H. MEYER : *Analyse et détermination de la constitution des composés organiques*, Alb. Michel éd., 1924, p. 1170.
- (120) Ch. COURTOT : *Réf. 45*, p. 118.
- (121) J. PASTUREAU : *Thèse Bordeaux*, 1910, p. 32.

DEUXIÈME THESE

Proposition donnée par la Faculté
TENSION SUPERFICIELLE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 avril 1943

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Paul MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

Gilbert GIDEL.

IMPRIMERIE JACQUES & DEMONTEOND - BESANÇON 7284 8-43

